

THÈSE DE

PARIS.

1887.

N^o. 74.

SERIE A, N^o 91

N^o D'ORDRE

592

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Par M. LE CHATELIER

Ingénieur au Corps des mines.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA CONSTITUTION
DES CIMENTS HYDRAULIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 juillet 1887, devant la Commission
d'examen.

MM. DEBRAY,

HAUTEFEUILLE,

BOUTY,

Président.

Examineurs.

PARIS, 1887

SÉRIE A, N° 91
N° D'ORDRE

592

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Par **M. LE CHATELIER**

Ingénieur au Corps des mines.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA CONSTITUTION
DES CEMENTS HYDRAULIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 juillet 1887, devant la Commission
d'examen.

MM. DEBRAY,

Président.

HAUTEFEUILLE,

BOUTY,

} *Examineurs.*

PARIS, 1887

ACADÉMIE DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

MM.

DOYEN HÉBERT, Professeur. . Géologie.

PROFESSEURS HONORAIRES { PASTEUR.
DUCHARTRE.

	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	HERMITE	Algèbre supérieure.
	TROOST	Chimie.
	FRIEDEL	Chimie organique.
	O. BONNET	Astronomie.
	DARBOUX	Géométrie supérieure.
	DEBRAY	Chimie.
	TISSERAND	Astronomie.
	LIPPMANN	Physique.
	HAUTEFEUILLE	Minéralogie.
PROFESSEURS	BOUTY	Physique.
	APPELL	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ	Mécanique physique et expé- rimentale.
	PICARD	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ	Calcul des probabilités, Phy- sique mathématique.
	YVES DELAGE	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	BONNIER	Botanique.
	N.	Physiologie.
PROFESSEURS ADJOINTS	WOLF	Physique céleste.
	DASTRE	Physiologie.
	CHATIN	Zoologie, Anatomie, Phy- siologie comparée.
SECRÉTAIRE	PHILIPPON.	

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

DE LA NÉCESSITÉ

DES MOYENS D'ÉVALUATION

DE

HENRI SAINTE-CLAIRE-DEVILLE

Souvenir de respect et d'affection,

H. LE CHATELIER



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

SUR LA CONSTITUTION

DES MORTIERS HYDRAULIQUES

INTRODUCTION

L'objet principal de ce travail est l'étude des réactions chimiques qui se produisent dans les chaux et ciments hydrauliques soit pendant leur cuisson, soit pendant leur durcissement. Ayant rencontré dans ces recherches des difficultés dont je ne soupçonnais pas tout d'abord l'existence, je me suis décidé à reprendre au préalable l'étude de corps analogues plus simples : celle du *plâtre*, puis celle des *silicates de baryte*, espérant qu'une connaissance exacte des phénomènes dont ces composés sont le siège pourrait jeter quelque jour sur la théorie des ciments calcaires.

Ce travail comprendra donc trois parties :

1^{re} Partie : *Plâtre* ;

2^e Partie : *Silicates de baryte* ;

3^e Partie : *Ciments et Chaux hydrauliques*.

PREMIÈRE PARTIE

PLÂTRE

HISTORIQUE. — L'étude scientifique des phénomènes qui accompagnent la cuisson et le durcissement du plâtre est due à Lavoisier. Le détail de ses expériences est consigné dans un mémoire extrêmement remarquable pour l'époque à laquelle il a paru. La chimie n'existait pas encore ; ses lois les plus importantes, celle des proportions définies, entre autres, n'étaient même pas soupçonnées. Mais le jeune savant, âgé alors de vingt et un ans seulement, était déjà en possession de la méthode expérimentale qu'il devait appliquer à toutes ses recherches et à laquelle il doit, à juste titre, d'être considéré comme le fondateur de la chimie moderne. Il a résumé ses expériences dans le passage suivant d'une courte note insérée aux *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (*) :

« Si après avoir enlevé par le feu au gypse son eau d'hydratation on la lui rend (ce qu'on appelle communément gâcher le plâtre), il la reprend avec avidité, il se fait une cristallisation subite et irrégulière, et les petits cristaux qui se forment se confondant les uns avec les autres, il en résulte une masse très dure. » Il a reconnu, de plus, qu'une cuisson à une température trop élevée enlève au plâtre la propriété de faire prise ; il a signalé enfin une particularité importante de la cuisson du plâtre (**), qui a échappé aux auteurs qui se sont occupés,

(*) *Comptes rendus*, 17 février 1763.

(**) Lavoisier, *Ouvres complètes*, t. III, p. 122.

après lui, de cette question. La déshydratation du gypse se fait en deux temps; les trois premiers quarts de l'eau combinée sont beaucoup plus faciles à chasser que le dernier quart.

Nos connaissances actuelles sur le plâtre se bornent à bien peu de choses près, aux résultats précédents, c'est à peine s'ils ont été complétés sur quelques points secondaires.

Berthier (*) remarqua que le plâtre tel qu'on l'emploie dans l'industrie renferme de 4 à 8 p. 100 d'eau. Ce fait a été confirmé depuis par les recherches récentes de M. Landrin (**).

Payen (**), vers 1830, chercha à déterminer la température exacte de la cuisson du plâtre. Il reconnut que le gypse commençait à perdre son eau vers 115 degrés et la perdait ensuite de plus en plus rapidement à mesure que la température s'élevait.

Mes recherches personnelles ont porté sur la *cuisson* et la *prise* du plâtre.

Cuisson. — L'expérience journalière des fabricants de plâtre a appris que la cuisson du plâtre se produit à basse température, bien au-dessous du rouge. D'après les expériences de laboratoire dues à Payen, la désydratation complète se produirait entre 115 et 120 degrés. Cependant les chiffres donnés par différents auteurs sont tout à fait discordants et varient de 110 à 300 degrés. Il y avait intérêt à reprendre cette étude évidemment restée incomplète.

J'ai employé à cet effet la méthode par échauffement progressif imaginée par Regnault pour étudier les transformations allotropiques du soufre fondu. Du gypse pul-

(*) Berthier, *Ann. des mines*, 3^e série, t. XIX, p. 655, 1841.

(**) Landrin, *Ann. de phys. et de chim.*, 3^e série, t. III, p. 441.

(***) Payen, *Chimie industrielle*, 1851, p. 304.

vérifié fut placé dans un tube en verre au milieu d'un bain de paraffine dont la température était élevée d'une façon progressive et très régulière; un thermomètre donnait à chaque instant la température du sel, et le passage de la colonne mercurielle devant chaque division de la tige était pointé sur un chronographe enregistreur. La loi d'échauffement ainsi déterminée devait rester régulière, tant qu'il ne se produirait aucun phénomène particulier, et présenter dans sa marche ascensionnelle, au moment de la déshydratation, un temps d'arrêt accusant une absorption correspondante de chaleur, puis reprendre au delà une allure normale. Contrairement à ces prévisions, au lieu d'un seul temps d'arrêt, j'en ai obtenu deux, ainsi que le montrent les chiffres du tableau suivant :

Loi d'échauffement du gypse.

Température.	Heures.	Différences.
100°	0 ^h 0' 0"	0 ^h 0' 0"
105	20	20
110	45	25
115	1 20	35
120	2 0	40
125	2 50	50
130	18 0	15 10
135	21 30	3 30
140	23 30	2 0
145	24 40	1 10
150	25 40	1 0
155	26 50	1 0
160	27 50	1 10
165	30 40	2 50
170	31 40	1 0
175	32 40	1 0
180	33 30	50
185	34 15	45
190	34 55	40
195	35 30	35
200	36 0	30

La courbe d'échauffement présente deux temps d'arrêt bien nets quoique inégalement marqués. Le premier, correspondant à la température de 128 degrés, est évidemment produit par la déshydratation du gypse; le deuxième, correspondant à 163 degrés, pouvait être attribué soit à la fin de la déshydratation dans le cas où ce phénomène se produirait en deux phases distinctes, soit à une transformation allotropique succédant à la déshydratation.

Pour trancher cette question, j'ai déterminé la perte de poids éprouvée par le gypse quand on le chauffe à une température supérieure à l'un seulement des temps d'arrêt ou aux deux à la fois. L'expérience fut faite sur 5 grammes de gypse chauffés dans un bain de paraffine maintenu à température constante au moyen d'un régulateur Schloesing.

Température.	Durée de la cuisson.	Perte totale sur 5 grammes.	Perte p. 100
155°	0 ^h 0'	0 ^s ,00	0,0
	15	0 ,33	6,6
	30	0 ,68	13,6
	45	0 ,76	15,2
	1 0	0 ,78	15,6
	1 15	0 ,78	15,6
	0 0	0 ,78	15,6
194	15	0 ,89	17,8
	30	0 ,99	19,8
	45	0 ,99	19,8
	1 0	1 ,04	20,8
	0 0	1 ,04	20,8
270	15	1 ,04	20,8

Cette expérience montre d'une façon bien nette que :

1° *La déshydratation est incomplète à 155 degrés et qu'elle est complète à 194 degrés.* La quantité d'eau contenue dans le gypse pur $\text{SO}^3, \text{CaO}, 2\text{HO}$ est en effet de 21,4 p. 100. Les deux temps d'arrêt de la courbe d'échauffement correspondent donc à deux phases distinctes de la déshydratation;

2^a *La quantité d'eau abandonnée pendant la première phase est parfaitement définie et correspond exactement à 1^{eq},5 d'HO.*

Le produit obtenu peut donc être représenté par la formule $\text{SO}^3, \text{CaO}, 0,5\text{HO}$ et renferme 6,2 p. 100 d'HO.

On trouve dans ce fait l'explication de quelques particularités antérieurement signalées.

Le temps d'arrêt dans la cuisson du plâtre signalé par Lavoisier résulte de l'élévation plus grande de température nécessaire pour chasser le dernier quart de l'eau d'hydratation.

La présence d'une quantité à peu près constante d'HO dans le plâtre cuit est due à ce que sa cuisson industrielle est généralement limitée à la première phase. La proportion d'eau de 7 p. 100 trouvée par M. Landrin diffère bien de la quantité théorique qui est de 6, 2 p. 100. Les motifs de cette cuisson incomplète paraissent être surtout une question d'économie de combustible, car le plâtre complètement cuit fait également prise et a l'avantage de solidifier une plus grande quantité d'eau.

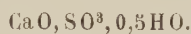
On peut se demander si le produit de la cuisson incomplète du plâtre est un composé chimique ou un simple mélange de sulfate de chaux anhydre et de sulfate à deux équivalents d'eau.

Le gypse cuit est une matière amorphe qui ne présente aucune garantie d'homogénéité. Il était intéressant de préparer ce corps à l'état cristallisé; j'y suis arrivé en chauffant dans un tube scellé entre 130 et 150 degrés une dissolution saturée de sulfate de chaux. On obtient ainsi de longs prismes rectangulaires excessivement déliés, cristallisés dans le système rhombique. Mais la quantité de ces cristaux obtenus dans une expérience est très petite par suite de la faible solubilité du gypse. Pour en obtenir une quantité un peu considérable il faut mettre dans l'eau un excès de sulfate de chaux: la cristalli-

sation alors est plus confuse. Il est indispensable de séparer rapidement les cristaux de l'eau au milieu de laquelle ils se sont formés; car au-dessous de 130 degrés ils s'hydratent promptement pour régénérer le gypse. On y arrive en brisant le tube encore chaud, ce qui provoque la vaporisation instantanée de la majeure partie de l'eau, et projetant la matière humide dans l'alcool absolu, puis l'égouttant rapidement et la faisant sécher dans une étuve à 100 degrés. L'analyse de ces cristaux m'a donné :

	Observé.	Calculé.
Eau	6,7	6,2
Ca O, SO ³ (différence.)	93,3	93,8
	100,0	100,0

ce qui montre que le corps ainsi obtenu est bien représenté par la formule



C'est le même composé qui constitue les incrustations des chaudières alimentées avec de l'eau de mer. Voici le résultat que m'a donné l'analyse d'un échantillon semblable provenant des chaudières des paquebots de la Compagnie transatlantique :

Analyse.

Ca O, CO ²	0,3
Fe ² O ³	2,0
HO	5,8
Ca O, SO ³ (différence)	91,9
	100,0

Cet hydrate obtenu dans l'eau surchauffée se comporte comme le plâtre cuit; sa température de déshydratation rapide est comprise entre 160 et 170 degrés; broyé finement et gâché avec de l'eau, il s'hydrate et durcit. La prise, il est vrai, est moins rapide et moins complète

qu'avec le plâtre, ce qui peut tenir à la compacité plus grande du produit.

Il est donc bien démontré que le plâtre ordinaire pur et de bonne qualité, le plâtre à mouler par exemple, n'est pas du sulfate de chaux anhydre comme on l'admettait jusqu'ici, mais un hydrate défini.



On sait, depuis les expériences de M. Debray sur les hydrates salins, que leur décomposition est limitée à une température donnée par une tension de vapeur définie et que les différents hydrates d'un même sel sont caractérisés par des tensions différentes à une même température. J'en avais conclu immédiatement que les températures de décomposition des deux hydrates du sulfate de chaux étaient précisément celles pour lesquelles leur tension de vapeur sont égales à la pression atmosphérique et que par conséquent on abaisserait la température de décomposition en diminuant la pression. L'expérience a été de tout point contraire à ces prévisions, comme le montre le tableau suivant :

Pressions.	1 ^{re} température. stationnaire.	2 ^e température. stationnaire.
760 ^{mm}	128°	163°
346	128	»
280	»	165
200	125	164

La température de décomposition est donc complètement indépendante de la pression ; le phénomène observé n'est pas un phénomène de dissociation. J'ai reconnu, du reste, en employant les méthodes d'expérimentation habituelles, que la température de dissociation du sulfate de chaux à deux équivalents d'eau sous la pression de 760 millimètres est voisine de 110 degrés, c'est-à-dire notablement inférieure à sa température de décomposition

rapide. L'équilibre de pression est très long à atteindre, ce qui rend les expériences précises fort difficiles et m'a fait renoncer à les poursuivre.

La vitesse de décomposition, très lente à la température normale de dissociation, devient de plus en plus rapide à mesure que la température s'élève, pour devenir en quelque sorte instantanée ou du moins tellement rapide qu'elle échappe à tout moyen de mesure; c'est cette température de décomposition rapide que l'on observe dans les expériences d'échauffement progressif. Les expériences précédentes montrent qu'elle est indépendante de la pression; j'ai reconnu de plus qu'elle diffère peu de celle à laquelle le gypse commence à se déshydrater en présence de l'eau liquide.

On pouvait prévoir que cette température de décomposition varierait avec la rapidité de l'échauffement. J'ai pu, en effet, l'élever jusqu'à 133° en chauffant très rapidement le bain de paraffine employé dans les expériences. Pour la même raison, la température de cuisson industrielle pouvait être un peu plus basse à cause du temps plus considérable exigé pour l'échauffement des blocs relativement volumineux de pierre à plâtre. Des expériences faites sur une centaine de kilogrammes de matières par M. Lacauchie, directeur des usines à plâtre d'Argenteuil, ont donné 125°, nombre différant à peine de 128° que j'avais trouvé en opérant sur 10 grammes de gypse.

Il reste donc acquis que la température de cuisson du gypse diffère de sa température de dissociation et qu'elle lui est toujours supérieure, qu'elle est indépendante de la pression, qu'elle n'est théoriquement susceptible d'aucune définition précise, mais qu'en fait elle varie dans des limites peu étendues et qu'elle reste comprise entre 120° et 130°.

PRISE DU PLÂTRE. — Lavoisier, comme je l'ai dit plus haut, a fait voir que le plâtre pendant sa prise reprenait une quantité d'eau égale à celle qu'on lui avait enlevée pendant la cuisson pour reproduire du gypse cristallisé identique à celui qui constitue la pierre à plâtre. Cette analyse du phénomène de la prise est évidemment incomplète, elle ne montre ni comment l'hydrate qui se produit *cristallise*, ni comment sa cristallisation peut amener le *durcissement* de toute la masse.

Dans tous les mémoires spéciaux ou traités de chimie générale qui se sont occupés jusqu'ici du plâtre, le mécanisme de la cristallisation a généralement été passé sous silence et le durcissement est attribué sans aucune explication à l'enchevêtrement, au feutrage des cristaux formés. On ne conçoit guère pourtant comment des cristaux rectilinéaires pourraient s'enchevêtrer à la façon des fils tordus qui constituent un feutre. La flexion de ces fils élastiques détermine une force de réaction qui les presse l'un contre l'autre et provoque au point de contact le développement d'efforts tangentiels de frottement; c'est là la seule cause de la résistance longitudinale de semblables systèmes. Des cristaux rigides ne sauraient donner naissance à des phénomènes analogues. Une expérience bien simple peut montrer l'insuffisance de cette explication; en précipitant par l'alcool une dissolution de sulfate de chaux on obtient un dépôt de petits cristaux de gypse, présentant un enchevêtrement aussi complet qu'on peut le désirer, et pourtant ne possédant aucune cohésion.

Je me crois donc autorisé à dire que cette question du mécanisme du durcissement du plâtre était restée entière au moment où j'en ai abordé l'étude. La solution de ce problème présentait une importance considérable, car il était bien probable à priori que la prise de tous les mortiers devait se faire d'une façon ana-

logue, et qu'il y avait lieu de distinguer dans chaque cas :

Le phénomène chimique d'hydratation.

Le phénomène physique de cristallisation.

Le phénomène mécanique de durcissement.

Hydratation. — Au point de vue de la réaction chimique, il n'y a pas grand'chose à ajouter à ce qu'en a dit Lavoisier; le gypse $\text{SO}^3, \text{CaO}, 2\text{HO}$ se reforme identique à celui qui constituait la pierre à plâtre. Seulement le plâtre renfermant déjà 0,5 équivalent d'eau, n'en fixe plus que 1,5 au contact de l'eau.



Cristallisation du plâtre. — Dans tous les exemples connus de cristallisation de sels au contact de l'eau, la formation des cristaux est précédée de la dissolution du sel qui donne aux molécules la mobilité nécessaire pour leur permettre de se déposer suivant un ordre géométrique. Il est donc bien probable à priori que la cristallisation du plâtre se produit par le même mécanisme, ou s'il n'en est pas ainsi, il faut de toute nécessité qu'il existe un état intermédiaire pendant lequel les molécules du plâtre possèdent une mobilité analogue à celle que leur communiquerait la dissolution, il n'y a pas d'exemple de corps solides prenant une forme cristalline sans changer d'état (*).

(*) Les prétendues formes cristallines obtenues par M. Spring en comprimant des corps solides ne sont que des surfaces de glissement produites par le frottement du corps sur les parois du moule. Les expériences de M. Fizeau sur la compression du précipité d'iodure d'argent, bien antérieures, du reste, à celles de M. Spring, ont été complètement démonstratives à cet égard.

La difficulté d'admettre que la cristallisation du plâtre soit précédée de sa dissolution, provient de ce que la quantité d'eau libre contenue dans le mortier, qui est de 20 p. 100 environ, ne suffirait à dissoudre que $1/2.500$ du sulfate de chaux auquel elle est mêlée; et l'on ne voit pas de raison pour que ce sel, une fois dissous, se précipite et permette ainsi à l'eau d'en dissoudre une nouvelle quantité.

Cette difficulté me paraît pouvoir être très aisément résolue en s'appuyant sur l'expérience suivante de M. Margnac. Ce savant a reconnu que, si l'on préparait une dissolution de sulfate de chaux en agitant du plâtre cuit avec une certaine quantité d'eau et filtrant la liqueur au bout de quelques instants, cinq minutes environ, on obtenait une dissolution cinq fois plus concentrée que si on l'avait préparée avec du sulfate de chaux hydraté à deux équivalents d'eau. Mais cette dissolution se trouble bientôt, laisse déposer des cristaux de gypse et revient, au bout d'un temps plus ou moins long, à sa concentration normale. La solution saturée de sulfate de chaux déshydraté est donc sursaturée par rapport au sulfate hydraté (*).

Le mécanisme de la cristallisation du plâtre, pendant sa prise, serait alors le suivant : le plâtre cuit s'hydrate au contact de l'eau qui a servi à le gâcher et donne

(*) L'intervention des phénomènes de sursaturation avait été invoquée par M. Landrin (*Ann. de phys. et de chim.*, 5^e série, t. III, p. 441), dans une théorie fort complexe de la prise du plâtre. Cet auteur admettait que le plâtre, après s'être hydraté, donnait une solution saturée de sulfate de chaux qui se sursaturait ensuite en se concentrant par évaporation; cette évaporation serait la condition indispensable du durcissement. Pour démontrer l'inexactitude d'une semblable théorie, il suffit de mettre du plâtre gâché avec de l'eau dans un vase hermétiquement fermé, où toute évaporation est impossible, on voit la prise se faire aussi rapidement qu'à l'air. Du reste, la quantité de plâtre qui pourrait ainsi cristalliser par évaporation ne serait qu'une fraction négligeable de la masse totale.

une dissolution qui laisse bientôt cristalliser du sulfate hydraté et devient alors capable de dissoudre de nouvelles quantités de sulfate déshydraté. Le phénomène continue ainsi jusqu'à hydratation et cristallisation complète du plâtre. En réalité, ces deux actions contraires se produisent simultanément en des points voisins; la dissolution continue de nouvelles quantités de plâtre compense l'appauvrissement de la liqueur résultant du dépôt également continu des cristaux hydratés. Le degré de saturation auquel se maintient la liqueur dépend de la vitesse relative de ces deux phénomènes contraires. Quand l'hydratation est très lente la sursaturation reste faible, quand elle est rapide, la sursaturation, au contraire, devient considérable.

Si cette explication est la vraie, il doit en résulter que les points où se déposent les cristaux hydratés ne sont pas nécessairement à l'emplacement occupé par les grains de plâtre; c'est bien ce que l'on constate en suivant l'hydratation sous le microscope. On voit se former de grandes aiguilles au milieu de vides remplis d'eau.

Pour démontrer d'une façon incontestable la réalité de la dissolution momentanée de la totalité du sulfate de chaux, il aurait fallu produire la cristallisation complètement en dehors de la masse de plâtre. Je n'ai pas réussi l'expérience avec ce sel, mais avec le sulfate de soude anhydre, sel beaucoup plus soluble qui fait également prise au contact de l'eau.

M. de Coppet (*) a montré que ce sel anhydre, mis en présence de l'eau, donne des solutions fortement sursaturées, même lorsqu'on a soin de *s'opposer à toute élévation de température*. Ce fait a été nié *a priori* par M. Gernez (**), qui attribue la sursaturation à une simple

(*) C. R. LXXIII, p. 1.324.

(**) *Ann. de l'École normale*, 1878, 2^e série, t. VII, p. 67.

élévation de température, mais j'ai vérifié à diverses reprises l'exactitude de l'affirmation de M. de Coppet, soit sur le sulfate, soit sur le carbonate de soude. On peut donc établir une analogie complète entre la façon dont se comportent ces sels, et le sulfate de chaux pour lequel l'élévation de température ne joue certainement aucun rôle, puisqu'elle ne fait pas varier notablement sa solubilité.

Avec le sulfate de soude, la cristallisation à distance du sel hydraté, s'obtient facilement en utilisant la plus grande densité de ses dissolutions sursaturées. Dans un tube en verre de 1 centimètre de diamètre divisé à mi-hauteur par une toile métallique et rempli d'eau, je place à la partie supérieure du sulfate de soude fondu et concassé en morceaux de la grosseur d'un pois. Il est nécessaire que les morceaux ne soient pas trop fins pour permettre, d'une part, la circulation facile du liquide et éviter, d'autre part, l'élévation de température qui résulterait de l'hydratation simultanée d'une trop grande quantité de sel. Le tube est plongé dans une masse d'eau considérable et je me suis assuré que dans la condition de mes expériences l'élévation de la température ne dépassait pas un demi degré. Au bout de quelques heures, il se forme au fond du tube, c'est-à-dire au-dessous de la toile métallique et à plusieurs centimètres de distance du sel anhydre, des cristaux de sel hydraté qui remplissent peu à peu le tube sur tout son diamètre. La prise, le durcissement résultent précisément de la formation de cette masse solide et cohérente. Dans les conditions normales de prise, cette cristallisation se produit au début dans les interstices même existant entre les grains de sel anhydre et ensuite dans ceux qui sont produits par la dissolution progressive de ces mêmes fragments.

Je parlerai ici incidemment des ciments et produits

similaires pour n'avoir pas à répéter la même chose à propos de l'étude de chacun d'eux.

Le *silicate de baryte* qui s'hydrate au contact de l'eau en faisant prise donne des solutions sursaturées qui, filtrées rapidement et gardées à l'abri de l'acide carbonique de l'air, laissent déposer le silicate hydraté cristallisé.

Il en est encore de même pour les divers aluminates de chaux qui concourent à la prise des ciments.

Ces expériences montrent bien que pour les sels faisant prise par simple hydratation la cristallisation est la conséquence de la production préalable d'une dissolution sursaturée. Il en est encore de même lorsque la prise ne résulte pas d'une simple hydratation, mais de la combinaison en présence de l'eau de deux composés différents.

M. Sorel a montré, en 1855, qu'une solution concentrée de chlorure de zinc additionnée d'oxyde de zinc donne, au bout de peu de temps, une masse solide d'oxychlorure présentant une dureté considérable. J'ai reconnu qu'en employant un excès de chlorure de zinc et filtrant au bout de cinq minutes d'agitation la liqueur non encore solidifiée, celle-ci laissait déposer, après vingt-quatre heures de repos, de l'oxychlorure cristallisé formant entre les parois de la fiole un enduit consistant de 1 millimètre d'épaisseur; la dissolution était donc bien sursaturée.

De même une solution de chlorure de calcium agitée avec une certaine quantité d'hydrate de chaux, puis filtrée, laisse déposer de volumineux cristaux d'oxychlorure de calcium.

M. Ditte (*) a fait voir que du gypse pulvérisé, gâché avec une solution saturée de sulfate de potasse se prend en une masse solide. J'ai reconnu que le liquide filtré après cinq minutes d'agitation, avant le commencement

(*) *Ann. de l'École normale*, 1876, 2^e série, t. V, p. 102.

de la prise, se remplit, au bout de quelques heures, de cristaux de sulfate double. Dans ce cas, la sursaturation est tellement forte et, par suite, la cristallisation tellement abondante que la liqueur filtrée devient pâteuse par suite de la grande quantité de cristaux qu'elle tient en suspension. Les phénomènes sont absolument les mêmes pour l'iodure double de plomb et de potassium.

Tous les composés qui prennent naissance dans les expériences précédentes sont fortement hydratés, mais on obtient encore les mêmes phénomènes de sursaturation dans la formation de composés anhydres. Ainsi, le carbonate de chaux s'obtient très facilement sursaturé en agitant de l'hydrate de chaux avec une solution d'un carbonate alcalin et filtrant la liqueur au bout de quelques instants.

La conclusion à tirer de toutes ces expériences est donc que la cristallisation qui accompagne la prise de tous les corps durcissant au contact de l'eau résulte de la production préalable d'une dissolution sursaturée.

La formation de ces dissolutions sursaturées se rattache très simplement aux lois générales des phénomènes de dissolution que j'ai établies dans un travail antérieur (*).

J'ai montré que si l'on appelle :

S le coefficient de solubilité du sel,

Q la chaleur moléculaire de dissolution à saturation,

T la température absolue,

on a la relation :

$$\log S = M \int \frac{Q}{T^2} dT + K.$$

Pour un autre hydrate du même sel on aura :

$$\log S' = M \int \frac{Q}{T^2} dT + K'.$$

(*) *Comptes rendus*, t. C, p. 50.

D'où l'on tire pour le rapport des deux solubilités :

$$\log \frac{S}{S'} = M \int \frac{Q - Q'}{T^2} dT + K - K'.$$

Mais l'expérience montre que conformément à une loi générale d'équivalence des systèmes en équilibre chimique (*), les coefficients de solubilité des deux hydrates sont les mêmes à leur température de transformation réciproque. En appelant T_0 cette température, il vient :

$$\log \frac{S}{S'} = M \int_{T_0}^T \frac{Q - Q'}{T^2} dT.$$

Pour le plâtre, la température de transformation est de 130° environ, d'où :

$$T_0 = 273 + 130 = 403.$$

La chaleur de déshydratation $Q - Q'$ est d'environ 1^{cal},8.

Ces nombres reportés dans l'équation ci-dessus montrent qu'à 15° le rapport de la solubilité du plâtre cuit à celle du gypse est voisin de 7.

M. Marignac avait trouvé par l'expérience le rapport 5 ; ces deux nombres sont aussi concordants qu'on peut le désirer, étant donné le peu de stabilité de cette dissolution qui commence à se désursaturer avec une très grande rapidité.

Il est donc bien établi que la cristallisation qui accompagne le durcissement des mortiers résulte de la différence de solubilité des corps qui font prise et de ceux qui se forment pendant la prise, les premiers se trouvant à l'état d'équilibre instable en présence de l'eau et ne pouvant y subsister que momentanément.

La production de dissolutions sursaturées joue encore un autre rôle dans les phénomènes de durcissement en

(*) *Comptes rendus*, juin 1886.

influant sur la forme des cristaux qui se précipitent. Ceux-ci prennent très fréquemment, dans ces conditions, un développement anormal suivant une direction et se présentent alors sous la forme de longs prismes extrêmement déliés, de véritables fils dont la longueur peut dépasser cent fois l'épaisseur. C'est ainsi que cristallisent de leurs dissolutions sursaturées l'acétate, le sulfate, l'hyposulfite de soude qui, dans les conditions normales, se présentent en cristaux également développés dans tous les sens. Ces prismes déliés ne restent pas isolés, mais se groupent autour d'un point central en se soudant par une de leurs extrémités. Les autres extrémités des cristaux forment une surface sensiblement sphérique et qui reste telle pendant toute la durée de la cristallisation. Les cristaux qui se produisent pendant la prise des mortiers se présentent toujours en groupements sphériques semblables à ceux que je viens de décrire, mais souvent les cristaux sont tellement déliés qu'il faut recourir aux plus forts grossissements du microscope pour les distinguer. Avec le plâtre, par exemple dans les conditions de prise normales, la cristallisation est à peine discernable et pour la mettre en évidence, il faut gâcher le plâtre avec de l'eau alcoolisée qui ralentit l'hydratation et permet aux cristaux de prendre un développement plus considérable. Le sulfate double de chaux et de potasse, au contraire, donne des groupements de près de 1 centimètre de diamètre dans lesquels chacun des cristaux est discernable à l'œil nu.

Ainsi, les cristaux qui se forment pendant le durcissement sont fréquemment, sinon toujours, des prismes extrêmement déliés, soudés par une de leurs extrémités autour de points centraux de façon à constituer de petits groupements sphériques.

La solubilité des corps mis à durcir au contact de l'eau influe évidemment sur la rapidité de la cristallisation et,

par suite, sur celle de la prise. Le sulfate de chaux, relativement soluble, fait prise plus vite que l'aluminate de chaux, qui lui-même prend plus rapidement que le silicate de chaux. J'ai reconnu qu'en faisant dissoudre dans l'eau employée au gâchage des corps qui tendent à augmenter la solubilité des produits mêlés à l'eau, on augmente la rapidité de prise de ces derniers. L'acide sulfurique, l'hyposulfite de soude produisent un semblable effet pour le plâtre :

	Durée de prise du plâtre.
Eau pure.	45 minutes
Solution de NaO, S ² O ² à 1 p. 100.	14 —
— à 3 —	8 —

Durcissement. — J'ai, dans le paragraphe précédent, rattaché les phénomènes *physiques de cristallisation* aux phénomènes *chimiques d'hydratation*; je me propose maintenant de montrer comment le phénomène *mécanique* du *durcissement* peut se rattacher à la cristallisation.

Pour étudier cette question, je me suis laissé guider par l'idée préconçue que le durcissement des mortiers ne devait pas être un fait isolé et sans analogie, qu'il était certainement semblable, peut-être même identique à l'un des modes de durcissement connus. Tous ceux-ci : durcissement par *compression* d'une matière pulvérulente, par *dessiccation* d'une matière pulvérulente (argile) ou colloïdale (gélatine), par fusion et *solidification* (métaux), par *cristallisation* (sel soluble), peuvent être ramenés à deux phénomènes plus simples et plus généraux :

Adhérence mutuelle des particules solides, amenées à une très petite distance l'une de l'autre;

Mobilité de ces mêmes particules leur permettant de se rapprocher.

Ce sont là les deux facteurs dont j'ai cru devoir étudier le rôle dans le durcissement des mortiers. Pour ce qui

concerne la mobilité, le problème est résolu par ce que j'ai dit du mécanisme de la cristallisation, c'est la dissolution momentanée du sel faisant prise qui procure la mobilité nécessaire. La prise des mortiers rentre évidemment dans la catégorie des phénomènes de durcissement par dissolution et cristallisation.

Une fois le rapprochement des particules solides produit, la dureté définitive dépendra de la *cohésion* interne des cristaux et de leur *adhérence* mutuelle.

La *cohésion* varie d'un corps à l'autre entre des limites très étendues, dont les deux termes extrêmes parmi les corps entrant dans la composition des divers mortiers, sont : le *plâtre* assez mou pour se laisser rayer par l'ongle et le *quartz* assez dur pour rayer l'acier. La cohésion des corps est une propriété primordiale de la matière, que nous ne pouvons, dans l'état actuel de nos connaissances, chercher à rattacher à aucun fait plus simple et plus général. On ne peut donc de ce côté essayer de pousser plus loin l'analyse du durcissement des mortiers.

L'*adhérence*, contrairement à la cohésion, est un phénomène très complexe et par suite très variable. Ce sont ses variations qui expliquent presque exclusivement les différences considérables de résistance que présentent souvent des mortiers analogues.

Elle varie avec la *nature chimique* des corps en contact ; l'adhérence d'un cristal de sulfate de chaux avec une lame de verre sur laquelle il se forme est complètement nulle ; elle est, au contraire, tellement considérable avec le silicate de baryte que les cristaux se brisent plutôt que de se laisser arracher du verre. Elle varie également avec l'état physique, le poli plus ou moins parfait des surfaces de contact.

L'adhérence totale est évidemment proportionnelle à l'étendue des surfaces de contact ; elle sera d'autant plus grande que : 1° le volume des espaces vides provenant

de l'excès d'eau employé dans le gâchage sera moindre ; 2° que chaque cristal pour un poids donné de matière présentera un plus grand développement de surface. La forme de prismes allongés que j'ai reconnu dans la cristallisation du plâtre et de tous les produits similaires est donc éminemment favorable au développement de l'adhérence ; 3° que les cristaux seront groupés de façon à augmenter le volume des espaces vides en en diminuant le nombre, et en les isolant les uns des autres. Une répartition des vides semblable à celle de la pierre ponce sera particulièrement favorable. Mais de très légères variations dans les conditions extérieures : nature du dissolvant, température, germes cristallins en présence modifient considérablement les conditions de développement des cristaux et doivent, par suite, exercer une influence semblable sur la résistance finale du mortier.

DEUXIÈME PARTIE

CIMENT DE BARYTE

Les analogies de la chaux et de la baryte permettent de prévoir l'existence de composés barytiques jouissant de propriétés analogues à celles des ciments calcaires, c'est-à-dire susceptibles de faire prise sous l'eau. J'ai reconnu, en effet, que la silice et la baryte peuvent donner ensemble des composés hydrauliques. Ces produits ne présentent aucun intérêt au point de vue industriel par suite du prix élevé de la baryte, mais au point de vue théorique,

ils sont intéressants à étudier à cause des renseignements qu'ils peuvent fournir sur les composés calcaires correspondants dont la préparation est plus difficile.

J'ai commencé par l'étude des silicates de baryte anhydres et hydratés qui n'avait pas encore été faite.

Silicates anhydres. — Tous les protoxydes se combinent à la silice en deux proportions au moins pour donner des sels anhydres répondant aux formules :



On peut préparer les silicates de baryte correspondant en fondant au creuset brasqué un mélange de silice et de baryte anhydre en proportions voulues.

Le silicate monobarytique SiO^2, BaO est facilement fusible au four à vent, un peu moins cependant que le silicate de chaux correspondant. Il se présente après refroidissement sous la forme d'un culot compact à cassure cristalline. Taillé en lame mince et examiné au microscope polarisant, il présente un enchevêtrement confus de longs cristaux prismatiques sans contours nets, à double réfraction faible, à clivages faciles.

Le silicate dibarytique $\text{SiO}^2, 2\text{BaO}$ s'agglomère au four à vent sans fondre complètement; il donne, après refroidissement un culot poreux qui se laisse difficilement tailler en lame mince et ne donne au microscope polarisant que l'apparence d'une cristallisation confuse.

Silicates hydratés. — Les silicates hydratés, simples, bien définis que l'on connaît sont très peu nombreux.

Ils répondent à l'une des deux formules :



c'est-à-dire à celles des silicates anhydres, plus de l'eau.

J'ai cherché à obtenir les silicates de baryte correspondants, mais je n'ai pu préparer que celui qui ren-

forme un équivalent de base dont la formule est :



Je le prépare en précipitant l'eau de baryte par une dissolution de silicate de soude, ou de silice colloïdale.

Le précipité au premier instant est extrêmement volumineux et ne présente, sous le microscope, aucune apparence cristalline; c'est donc ce que l'on appelle un précipité amorphe. Il est pourtant bien probable qu'il est cristallisé, mais que la rapidité de la précipitation et sa faible solubilité, rendent les cristaux trop petits pour être visibles, même sous un fort grossissement.

Au bout de 24 heures ce précipité de silicate de baryte change complètement d'aspect; il se rassemble au fond du liquide sur une très faible épaisseur après s'être transformé en cristaux tabulaires visibles à l'œil nu. Cette cristallisation des précipités est, d'ailleurs, un fait très fréquent. Le mécanisme de ce phénomène est tout à fait analogue à celui que j'ai reconnu pour la prise des mortiers. Au moment de la précipitation du silicate de baryte, ce n'est pas la variété la plus stable de ce sel, et, par suite, la moins soluble qui se forme, mais bien, soit un hydrate particulier comme on en obtient parfois avec les solutions fortement sursaturées de sulfate de soude, soit une variété dimorphe comme on en obtient avec les solutions sursaturées d'azotate de potasse, de chlorate de soude dans l'eau, d'iodure de mercure dans l'alcool. Après la précipitation de cette variété plus soluble, la dissolution reste sursaturée par rapport à la variété plus stable et, par suite, peut la laisser cristalliser à son tour; elle diminue alors de concentration, redissout une certaine quantité du premier sel précipité et se sature de nouveau par rapport au second sel dont elle peut laisser cristalliser une nouvelle quantité, et ainsi de suite jusqu'à la transformation totale du précipité. En réalité, ces deux

phénomènes de dissolution et de cristallisation se produisent simultanément, mais en des points différents. Les nouveaux cristaux formés seront d'autant plus gros que la transformation aura été plus lente. C'est exactement le même mécanisme que celui de la cristallisation du plâtre et de tous les mortiers.

On peut vérifier l'exactitude de l'interprétation que je propose de ce phénomène, en suivant au microscope la transformation de sels assez solubles pour que le premier précipité paraisse déjà nettement cristallisé. On voit les cristaux du premier précipité se dissoudre et se ronger complètement au fur et à mesure de la formation de la seconde variété. L'expérience est très nette avec l'oxalate double de cuivre et de potasse et surtout l'iodure de mercure précipité de sa dissolution alcoolique.

En refroidissant la dissolution alcoolique saturée à chaud d'iodure rouge, on obtient un précipité cristallin d'iodure jaune se présentant parfois en larges lamelles très minces. Celles-ci, abandonnées dans un peu de liqueur alcoolique où elles se sont formées, se corrodent peu à peu au bout de quelques heures, et il se développe au milieu des échancrures de petits cristaux d'iodure rouge qui grossissent au fur et à mesure que les lamelles jaunes se rongent de plus en plus jusqu'à disparaître complètement.

Le précipité de silicate de baryte définitivement obtenu présente une composition qui peut être représentée par la formule



comme le montre l'analyse suivante :

	Observé.	Calculé.
Si O ²	48,2	47,7
Ba O	43,5	45,2
H O.	33,3	37,1
Total: : : : : :	99,00	100,00

Dans différentes analyses, la proportion d'eau a varié de 6 à 7 équivalents; j'ai pris le nombre le plus faible, car on est plutôt exposé à des erreurs par excès résultant de l'eau d'interposition entraînée par les cristaux.

On peut obtenir des cristaux relativement volumineux et propres aux déterminations cristallographiques, en faisant réagir par diffusion des dissolutions superposées de silicate de soude et d'hydrate de baryte. M. Mallard a bien voulu déterminer ces cristaux.

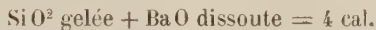
Cristaux orthorhombiques :

$$a : b : c = 1,1723 : 1 : 0,6628.$$

Bissectrice aiguë positive normale à h_1 . Plan des axes perpendiculaires à g_1 . Dispersion $\rho < v$. Double réfraction faible.

Angle des axes dans l'air pour la lumière jaune, $59^\circ, 40'$.

J'ai reconnu que la formation de ce sel dégage



Ce sel est décomposé par l'eau comme le sont en général les sels des acides faibles. La décomposition s'arrête à la température de 15 degrés lorsque la quantité de baryte renfermée dans un litre de liqueur est de $0^g, 91$.

Des lavages prolongés faits avec une quantité suffisante d'eau amènent la décomposition complète de ce sel et laissent un résidu de silice pure; une partie de la silice se dissout dans les eaux de lavage et est entraînée avec la baryte.

Le silicate neutre de baryte est légèrement soluble dans l'eau renfermant une quantité de baryte suffisante pour s'opposer à sa décomposition. On reconnaît la présence de silice dans la liqueur au moyen de l'eau de chaux qui donne immédiatement un précipité blanc, laiteux, résultant de la bien moindre solubilité du silicate de chaux.

Ce même silicate de baryte se produit spontanément dans les flacons d'eau de baryte des laboratoires aux dépens de la silice du verre; il se présente alors en cristaux assez volumineux adhérant fortement aux parois des flacons. La nature de ces cristaux des flacons d'eau de baryte avait été reconnue antérieurement à mes recherches, mais sans que j'en aie eu connaissance par M. Pisani (*). Ce savant en avait donné l'analyse et les caractères cristallographiques, mais il leur avait attribué par suite d'une erreur de virgule dans ses calculs les formules inexactes :



J'ai essayé sans succès d'obtenir le silicate à deux équivalents de base



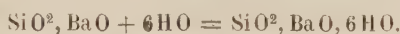
Ce résultat n'a rien qui doive surprendre, il est d'accord avec ce que nous savons de la stabilité décroissante des sels d'un même acide polybasique.

Les expériences calorimétriques de M. Berthelot ont montré que les acides boriques, phosphoriques, etc., donnent avec les alcalis des sels basiques très facilement décomposés par l'eau; il ne se forme même une petite quantité de ceux-ci que grâce à la solubilité de tous les produits de leur décomposition, qui permet à ces derniers de rester en présence et par conséquent de limiter la décomposition. Dans le cas des sels de baryte, le silicate monobarytique, qui est évidemment un des produits de la décomposition du silicate dibarytique, étant insoluble, se sépare du champ de la réaction, conformément aux lois de Berthollet, et permet à la décomposition de se continuer

(*) *Comptes rendus*, 27 novembre 1876.

indéfiniment. Cette expérience ne prouve donc pas la non-existence d'hydrates du silicate dibarytique, mais seulement l'impossibilité de les obtenir en présence de l'eau liquide, c'est-à-dire au point de vue spécial qui m'occupe dans les conditions habituelles de la prise des ciments.

Ciments de baryte. — Le plus simple des ciments de baryte est celui que l'on obtient en pulvérisant le silicate monobarytique anhydre SiO^2, BaO obtenu par fusion et le gâchant avec de l'eau. La prise résulte d'une simple hydratation



La réaction qui amène la prise est donc identique à celle qui se produit avec le plâtre. De même pour le mécanisme de la cristallisation et du durcissement.

Le silicate dibarytique $\text{SiO}^2, 2\text{BaO}$ fait également prise au contact de l'eau. Il donne une masse compacte, légèrement translucide, traversée en tous sens par de grands cristaux lamellaires dont la section se détache d'une façon très nette sur la surface de rupture des morceaux de ciment. En laissant la prise se faire sous une couche d'eau distillée dans un vase hermétiquement clos, la surface du ciment se hérisse de lamelles cristallines qui sont le prolongement même de celles qui traversent la masse. En les détachant avec soin au moyen d'une pince et les analysant, j'ai reconnu des cristaux d'hydrate de baryte souillés d'un peu de silicate.

BaO.	43,7
HO	52,0
SiO ²	3,0
	99,7

En rapprochant cette formation de baryte libre de l'impossibilité d'obtenir, en présence de l'eau, le silicate

dibarytique, on en conclut que la réaction amenant la prise est un dédoublement du silicate anhydre suivant la formule :



Cette réaction présente un intérêt particulier au point de vue de l'étude des ciments calcaires ; la prise de ces derniers, comme je le montrerai plus loin, résulte également du dédoublement d'un silicate de chaux basique en présence de l'eau avec formation de grandes lamelles cristallisées d'hydrate de chaux.

La silice calcinée et l'hydrate de baryte pulvérisé gâchés avec la plus petite quantité d'eau possible, font encore prise par suite de la combinaison de ces deux corps :



La dureté du produit est très faible ; l'inconvénient signalé pour le plâtre de la combinaison incomplète de l'eau se trouve ici encore exagéré. La formule de la réaction montre que non seulement aucune partie de l'eau employée au gâchage n'entre en combinaison, mais encore une partie de celle combinée à la baryte est mise en liberté. Les solutions de continuité occasionnées par la présence de cette eau liquide sont donc plus considérables que pour tout autre mortier.

En résumé, la prise de tous les ciments de baryte siliceux résulte de la formation d'un même silicate de baryte hydraté



qui peut être produit par des réactions diverses :

Soit par hydratation pure et simple du silicate monobarytique anhydre,

Soit par dédoublement de silicates anhydres plus basiques avec mise en liberté de baryte,

Soit par combinaison directe de la silice et de la baryte.

TROISIÈME PARTIE

MORTIERS CALCAIRES

Les mortiers calcaires se divisent en deux catégories :

Mortiers *aériens* ;

Mortiers *hydrauliques*.

Je dirai seulement quelques mots des premiers. Je ne les ai étudiés qu'en tant qu'ils pouvaient jeter quelque jour sur les mortiers hydrauliques, les seuls que j'aie en vue ici.

Mortiers aériens.

Ces mortiers s'obtiennent en gâchant avec du sable de la *chaux éteinte*, c'est-à-dire l'hydrate de chaux pulvérulent obtenu par l'action de l'eau sur la chaux vive. Leur prise, comme l'a montré Vicat, résulte exclusivement, au moins dans sa première phase, de la dessiccation qui amène en contact intime les particules extrêmement ténues de chaux. Ce phénomène est identique à celui du durcissement de l'argile. Le sable joue le même rôle que lorsqu'il est ajouté à l'argile pour la fabrication des briques. Il s'oppose à ce que le retrait accompagnant néces-

sairement la dessiccation se fasse sentir sur toute la masse et se traduise par des fentes traversant le mortier sur toute son épaisseur, lui enlevant ainsi toute solidité. Les grains de sable au contact forment une carcasse incompressible qui ne permet au retrait de s'effectuer que dans l'intervalle existant entre ces grains et produisant ainsi des vides discontinus qui diminuent, il est vrai, la section pleine, et, par suite, la résistance, mais n'amènent nulle part de solution complète de continuité.

On voit pourquoi ces mortiers sont dits *aériens*; ils ne peuvent évidemment jamais durcir sous l'eau, ni dans tout autre endroit où l'évaporation serait impossible. On a trouvé au milieu de massifs épais de maçonnerie des mortiers semblables âgés de cinq cents ans aussi mous que le jour de leur emploi. Si ces mortiers après dessiccation viennent à être mouillés, ils se ramollissent de nouveau et perdent toute consistance. Ils ne présenteraient donc jusqu'ici aucun avantage sur les mortiers faits avec de l'argile. Mais il existe une seconde phase de durcissement pour les mortiers de chaux grasse, dite *période de carbonatation* pendant laquelle ils augmentent encore la résistance et perdent en même temps leur altérabilité sous l'influence des eaux pluviales. Cette modification résulte de l'absorption de l'acide carbonique de l'air qui transforme l'hydrate de chaux en carbonate; elle est très lente à se produire et reste toujours superficielle; elle ne se fait dans de bonnes conditions que lorsque le mortier est humide, sans être pourtant complètement imbibé d'eau.

Cuisson de la chaux. — La chaux s'obtient par la décomposition du carbonate de chaux sous l'influence de la chaleur. On sait, depuis les expériences de M. Debray, que cette décomposition est soumise aux lois de la dissociation, c'est-à-dire qu'elle est limitée à une température

donnée par une tension définie de l'acide carbonique. Mais les déterminations numériques précises sur ce sujet faisaient défaut. Je me suis proposé de combler cette lacune. J'ai employé pour la mesure des températures un couple thermoélectrique platine, platine rhodié relié à un galvanomètre apériodique de MM. M. Deprez et d'Arsonval (*).

Il était probable par analogie avec ce que j'avais observé dans la cuisson du gypse, que la température de cuisson rapide du calcaire devait être supérieure à celle de dissociation sous la pression atmosphérique. J'ai déterminé tout d'abord cette température de cuisson en plaçant la soudure du couple au milieu d'une petite masse de carbonate de chaux pulvérisé et étudiant la loi d'échauffement, comme je l'avais fait pour le gypse. J'ai observé un point d'arrêt assez net variant de 890 à 930 degrés pour les diverses variétés de carbonate de chaux (carbonate précipité, craie et marbre). La cuisson industrielle de la chaux se faisant plus lentement doit exiger une température au plus égale à 890 degrés; ce nombre est une limite supérieure, de même que le chiffre de 128 degrés que j'ai déterminé pour la cuisson du plâtre. Lorsque le carbonate de chaux renferme de la magnésie, on observe un premier point d'arrêt voisin de 720 degrés qui correspond à la décomposition du carbonate de magnésie.

Avant d'aborder l'étude complète de la dissociation du carbonate de chaux, j'ai fait quelques recherches préliminaires sur la rapidité avec laquelle l'équilibre est atteint. On sait qu'une des principales causes d'erreur dans les recherches de ce genre provient de ce que l'on n'attend généralement pas assez longtemps pour laisser l'équilibre

(*) LE CHATELIER, De la mesure des températures élevées par des couples thermo-électriques (*Bull. de la Soc. de phys.*, juillet 1886).

s'établir. Les expériences préliminaires m'ont montré qu'à une même température, la tension limite est la même pour le carbonate précipité, la craie et le marbre, mais que la limite est beaucoup plus rapidement atteinte avec le carbonate précipité, aussi me suis-je exclusivement servi de ce dernier pour les mesures définitives. J'ai reconnu, en outre, qu'aux températures inférieures à 500 degrés, la décomposition est tellement lente que les expériences précises deviennent impraticables. A 500 degrés, la limite n'était atteinte qu'au bout de deux heures, ce qui représentait, étant donné le poids des matières et le volume des appareils, une décomposition à l'heure de 1/10.000 seulement de la matière mise en expérience.

Les expériences définitives ont été faites dans un tube en porcelaine bourré de carbonate précipité dans la partie chauffée et rempli au delà de fragments de marbre pour diminuer l'espace vide. Le couple était placé au milieu du carbonate. Le tube était chauffé dans un four à température assez constante pour que, dans une expérience prolongée douze heures, la température n'ait monté que de 10 degrés du commencement à la fin de l'expérience. Le couple avait été gradué immédiatement avant les expériences au moyen des points d'ébullition du soufre, du sélénium et de la fusion de l'or. On s'est assuré que le couple n'avait pas éprouvé d'altération pendant le cours des expériences, en reprenant immédiatement après le point de fusion de l'or. Le couple avait été enveloppé d'une petite feuille d'or avant d'être placé dans le carbonate, et une fois la dissociation terminée, la température a été élevée graduellement, de façon à obtenir la fusion de la feuille d'or dans l'appareil même où les expériences venaient d'être faites.

Graduation du couple.

	Température de la soudure		Déviations du galvanomètre, N millim.
	chaude. t degr.	froide. t_0 degr.	
Ebullition du soufre	448	28	32,0
— du sélénium. . .	665	28	56,0
Fusion de l'or, avant. . . .	1.045	28	98,0
— après. . . .	1.045	28	98,5

Ces chiffres montrent que, dans l'intervalle de température considéré, on peut remplacer la courbe représentant les déviations en fonctions des températures par sa tangente dont l'équation est

$$N = -14 + 0,41(t - t_0),$$

formule empirique qui a servi pour les calculs ultérieurs.

La tableau suivant donne les résultats définitifs des expériences :

Dissociation de CaO, CO^2 .

Galvanomètre.	Soudure froide.	Température.	Pression.
N	t_0	t	h
millim.	degr.	degr.	kilogr.
43,5	22,0	547	27
50,2	22,0	610	46
51,5	24,0	625	56
64,6	25,5	740	255
64,8	26,0	745	289
72,0	26,5	810	678
72,2	25,0	812	763
78,0	27,0	865	1.333

Ces pressions et ces températures doivent, comme l'on sait, être reliées par l'équation connue :

$$\log p + \frac{1}{AR} \frac{L}{T} = \text{constante},$$

En admettant que la chaleur latente de réaction à pression constante L reste invariable dans l'intervalle de température considéré. En représentant cette équation par une courbe dont les ordonnées sont les logarithmes des pressions et les abscisses les inverses des températures, on doit avoir une droite. Les expériences se placent, en effet, toutes bien régulièrement sur une droite, sauf la première pour laquelle la pression demanderait à être réduite de 10 millimètres. Il y a très vraisemblablement là une erreur d'expérience due à la rentrée des petites quantités de gaz dans le tube en porcelaine. Cette expérience avait duré trois heures, et il est difficile de trouver des tubes qui tiennent plusieurs heures le vide lorsqu'ils sont chauffés au rouge.

L'équation rapportée plus haut permet de calculer la chaleur moléculaire de combinaison $\text{C}^2\text{O}^4 + 2\text{CaO}$ dans les conditions de température de l'expérience. On trouve ainsi :

$$L_{7310} = 28^{\text{cal.}}$$

Tandis qu'à la température ordinaire,

$$L_{150} = 38^{\text{cal.}}$$

L'écart est dans le sens qu'on pouvait prévoir d'après le jeu des chaleurs spécifiques.

La valeur de la chaleur de dissociation ainsi trouvée, 28 calories pour un poids moléculaire d'acide carbonique, est d'accord avec une loi que j'ai formulée récemment (*),

et qui veut que le quotient $\frac{L}{T}$ soit sensiblement constant et renfermé dans les limites 0,021 à 0,026.

On trouve, en effet

$$\frac{28}{273 + 812} = 0,025.$$

(*) *Bull. de la Soc. chim.*, mai 1887.

Ces chiffres montrent que la tension de dissociation est égale à la pression atmosphérique vers 812 degrés. Ce chiffre est notablement inférieur à la température de cuisson rapide que j'avais trouvée égale à 890 degrés. La cuisson industrielle, qui est assez lente, doit se faire à température intermédiaire entre ces deux chiffres. On peut prendre en nombre rond 850 degrés.

Mortiers hydrauliques.

Les produits hydrauliques se divisent en trois catégories bien tranchées :

Ciments ;

Chaux hydrauliques ;

Mortiers de pouzzolane et chaux grasse.

1^o *Ciments.* — Les ciments s'obtiennent en cuisant des mélanges naturels ou artificiels de calcaire et d'argile renfermant au moins 21 p. 100 et au plus 27 p. 100 d'argile. Mis en morceaux dans l'eau, ils ne s'éteignent pas comme la chaux, mais s'ils ont été finement pulvérisés au préalable, ils font prise et durcissent en se combinant à une partie de l'eau qui a servi à les gâcher et acquièrent au bout d'un temps suffisamment long une dureté considérable. Les ciments se divisent en ciments à *prise lente* et *ciments à prise rapide*.

Les premiers sont cuits à une température beaucoup plus élevée que les seconds et suffisante pour les ramollir de telle sorte qu'à leur sortie du four, ils se présentent en morceaux scoriacés, compacts, très difficiles à pulvériser. Leur prix de revient est plus élevé, mais aussi, ce sont de tous les mortiers hydrauliques ceux qui prennent la résistance la plus considérable. La lenteur de

leur prise, qui dure quelques heures, facilite beaucoup leur emploi.

2° Chaux hydrauliques. — Les chaux hydrauliques s'obtiennent par la cuisson de mélanges naturels ou artificiels de calcaires et d'argile renfermant moins d'argile que les mélanges à ciments. Elles sont caractérisées par la propriété qu'elles ont de s'éteindre comme la chaux, ce qui dispense de les pulvériser mécaniquement avant leur emploi. Elles font prise beaucoup plus lentement et atteignent une dureté moins grande que les ciments. Elles furent employées de toute antiquité, confondues avec les chaux grasses. C'est seulement en 1818, que Vicat reconnut la nature et les propriétés de ces chaux.

Mortiers de pouzzolane. — Les pouzzolanes sont des corps qui, mêlés à la chaux grasse éteinte, communiquent à celle-ci la propriété de faire prise sous l'eau ; ce sont des composés essentiellement siliceux et dans lesquels la silice est en partie soluble dans la potasse. Les mortiers de pouzzolane ont été inventés par les Romains, qui en ont fait un grand usage et, depuis eux, ils sont restés jusqu'au commencement de ce siècle, jusqu'aux travaux mémorables de Vicat sur les chaux hydrauliques, les seuls mortiers employés d'une façon régulière pour les travaux à l'eau.

Historique. — Les recherches théoriques sur la constitution des mortiers hydrauliques ont été nombreuses ; je les résumerai rapidement en discutant au fur et à mesure la valeur des opinions que je rapporterai.

Smeaton (*), ingénieur anglais, signala, en 1756, la présence d'argile dans les calcaires à chaux hydrauliques,

(*) *Opuscles chimiques*, t. II.¹

mais cette observation passa inaperçue. Praticien distingué, auteur de travaux importants, il jouissait d'une grande réputation comme ingénieur, mais d'aucune autorité comme chimiste.

Quelques années plus tard, le savant suédois Bergmann ayant analysé le calcaire à chaux hydrauliques de Lena, y trouva quelques centièmes de manganèse et attribua à la présence de ce corps les qualités hydrauliques de la chaux. Cette opinion, grâce à l'autorité du nom illustre de son auteur, fut acceptée sans discussion.

Guyton de Morveau (*), cherchant à contrôler les idées de Bergmann, analysa les principales chaux hydrauliques de France; il reconnut que toutes renfermaient de l'argile; mais une seule du manganèse. Il n'en affirma pas moins, sur la foi du chimiste suédois, que le manganèse était la cause de l'hydraulicité des chaux.

Saussure (**) fit le même travail pour les chaux de Suisse et n'en trouva pas qui fussent manganésifères.

Il n'en déclara pas moins, sur la foi de Bergmann et de Guyton de Morveau, que le manganèse était la substance hydraulisante par excellence; mais il ajoute timidement que l'argile peut, dans une certaine limite, remplacer le manganèse tout en lui étant bien inférieure. Il expliqua l'action de l'argile en supposant qu'elle jouait le rôle de pouzzolane, c'est-à-dire qu'après la cuisson du calcaire il reste un mélange de chaux vive et d'argile cuite non combinées; opinion erronée, qui a pourtant été reproduite encore dans ces dernières années et donnée comme nouvelle.

La première observation précise et exacte sur les chaux hydrauliques est due à Collet-Descotils, ingénieur des mines, professeur de chimie à l'École des mines. Il

(*) Académie de Dijon, 1785.

(**) *Voyage dans les Alpes*, t. III, p. 192.

doma, en 1813, dans une note de quelques lignes insérée aux *Annales des mines* (*), l'analyse des calcaires et de la chaux de Senonches et fit observer, à cette occasion, que la silice de la chaux était soluble dans les acides, tandis que celle du calcaire ne l'était pas, ce qui montrait que pendant la cuisson il y avait combinaison de la silice et de la chaux. Il attribuait au composé ainsi produit les propriétés hydrauliques de la chaux.

C'est quelques années plus tard, en 1818, que Vicat (**) donna son premier mémoire sur les chaux hydrauliques. On sait que c'est à cet ingénieur qu'appartient de beaucoup la plus grande part dans le développement de nos connaissances théoriques et expérimentales sur les mortiers. Secondé par l'intelligente protection de M. Becquet, directeur général des ponts et chaussées et des mines, il se consacra exclusivement à l'étude de cette importante question et réussit à établir la constitution générale des chaux et des ciments hydrauliques, à définir les conditions les plus favorables à leur fabrication et leur emploi, aussi est-il considéré, à juste titre, comme le créateur de cette industrie qui ne tarda pas à se répandre de la France dans l'Europe entière.

Reprenant l'observation de Smeaton, il montra par de nombreuses analyses que toutes les chaux hydrauliques provenaient de calcaires argileux, et que réciproquement tous les calcaires renfermant une proportion convenable d'argile pouvaient servir à la fabrication de chaux hydrauliques. Enfin, il réussit à obtenir des produits hydrauliques artificiels en cuisant des mélanges de chaux et d'argile préparés à l'avance. Il démontra ainsi d'une façon absolue que les propriétés hydrauliques de chaux étaient dues exclusivement à la présence de l'argile, et réduisit

(*) *Ann. des mines*, 1813, t. XXXIV, p. 308.

(**) *Recherches expérimentales sur les mortiers en 1818.*

à néant la théorie de Bergmann sur le rôle de l'oxyde de manganèse, théorie qui avait toujours la vogue malgré les nombreux démentis qu'elle avait reçus de l'expérience.

Généralisant l'observation de Collet-Descotils, il montra que les éléments de l'argile formaient avec la chaux des combinaisons qui jouissaient seules de propriétés hydrauliques. Enfin, il reconnut, par de nombreuses expériences analytiques et synthétiques, que des deux éléments de l'argile, la silice jouait le rôle prépondérant, sinon exclusif, dans le durcissement des mortiers.

Toutes ces conclusions ont été pleinement confirmées par les recherches postérieures, et même il n'y a pas été ajouté grand'chose. Ces résultats, tout incomplets qu'ils soient, résument encore à bien peu de chose près tout ce que nous savons sur la constitution des mortiers hydrauliques.

Aussitôt la publication des recherches de Vicat, Berthier (*) répéta, avec la précision qui lui était habituelle, la plupart des expériences de son devancier et en confirma l'exactitude. Il essaya de plus de déterminer la composition du silicate de chaux qui se formait pendant la cuisson en calcinant au laboratoire des mélanges de SiO^3 et CaO et utilisant la solubilité de la chaux libre pour la séparer de la chaux combinée à la silice. Cette méthode, qui a été employée depuis à plusieurs reprises, ne peut donner aucun résultat exact; elle a conduit à attribuer au silicate de chaux trois formules différentes :

Berthier.	SiO^3, CaO
Rivot	$\text{SiO}^3, 3 \text{CaO}$
M. Landrin	$\text{SiO}^3, 2 \text{CaO}$ (**)

(*) *Ann. des mines*, 1822, 1^{re} série, t. VIII, p. 483.

(**) On reconnaît à première vue dans ces formules l'influence directe de la formule SiO^3 attribuée autrefois à la silice.

Cette méthode est fautive pour les trois motifs suivants :

1° Il est impossible, par une cuisson de quelques heures au laboratoire, d'obtenir la combinaison intégrale de la silice et de la chaux, corps infusibles et donnant des composés également infusibles, si la chaux est en proportion un peu forte ;

2° Les silicates basiques de chaux anhydres sont partiellement décomposés par l'eau avec mise en liberté de chaux ; cette méthode permettrait donc au plus de déterminer la formule du silicate hydraté ;

3° Les silicates de chaux hydratés eux-mêmes sont complètement décomposés par un excès d'eau suffisant, de telle sorte qu'ils donnent à l'analyse une composition variable suivant la durée des lavages.

Je démontrerai plus loin chacune de ces affirmations.

Après Berthier, Rivot (*), qui lui succéda comme professeur de docimasie à l'école des mines, fit sur ce même sujet des recherches étendues, d'où il crut pouvoir conclure qu'il se forme, pendant la cuisson des ciments, les deux composés :



La prise résulterait ensuite, comme pour le plâtre, de la simple hydratation de ces corps pour former les composés.



Cette théorie est celle qui est la plus en faveur aujourd'hui et qui est généralement enseignée ; elle n'est pourtant en réalité qu'une simple hypothèse qui doit son succès au nom de son auteur beaucoup plus qu'aux preuves expérimentales sur lesquelles elle est appuyée.

La méthode suivie par ce savant est celle de Berthier,

(*) *Ann. des mines*, 5^e série, t. IX, p. 505.

c'est-à-dire la détermination de la chaux libre par dissolution; seulement il l'a appliquée à des ciments réels, soit cuits, soit ayant fait prise depuis longtemps et non à des produits de laboratoire. Il évitait ainsi l'inconvénient d'opérer sur des composés incomplètement formés et ne présentant peut-être aucune des propriétés des véritables ciments; mais il se trouvait, d'autre, part en présence de difficultés bien plus considérables provenant de la présence d'un grand nombre des corps différents qui se trouvent toujours dans les argiles et les calcaires qu'emploie l'industrie.

Ces expériences ne peuvent être concluantes pour les raisons que j'ai déjà données, décomposition partielle et progressive des silicates de chaux par l'eau. Elles sont de plus fautives en ce que Rivot a admis que l'oxyde de fer était simplement un corps inerte, tandis qu'en réalité il joue le rôle d'acide et est combiné à une quantité importante de chaux. Enfin, les résultats des analyses des silicates de chaux ne sont pas très concordants, ce qui ne peut surprendre, étant donné que les expériences ont porté principalement sur des blocs de béton immergés depuis longtemps dans le port de Marseille, et qu'il fallait pour avoir la composition du silicate, distinguer dans l'analyse brute des mortiers ce qui appartenait au sable plus ou moins calcaire employé comme gangue, ce qui provenait des altérations dues à l'eau de mer, et enfin à la chaux libre.

M. Fremy (*), prenant pour point de départ les travaux de Rivot, a cherché à vérifier synthétiquement l'exactitude d'une théorie qui reposait exclusivement sur l'emploi de la méthode analytique. Il échoua complètement dans la reproduction du silicate de chaux faisant prise au contact de l'eau, mais réussit au contraire avec l'alu-

(*) *Comptes rendus*, 1865, t. LX, p. 993.

minate de chaux. Il fut ainsi amené à attribuer une influence prépondérante à l'alumine dans le durcissement des mortiers hydrauliques. Cette théorie fut contestée très vivement; on lui opposa ce fait que les meilleures chaux hydrauliques de France (celle du Theil, de Senonches, de Paviers) ne renferment pour ainsi dire pas d'alumine, à peine 2 p. 100. Dans un second travail sur le même sujet, M. Fremy réussit à obtenir des silicates de chaux faisant prise, non pas au contact de l'eau, mais en présence d'un excès de chaux, c'est-à-dire se comportant comme de véritables pouzzolanes, et il en conclut que la silice dans les ciments devait former de semblables silicates qui se trouvant en présence d'un excès de chaux libre réagissent mutuellement par voie humide.

M. Fremy a donc montré que les aluminates de chaux font prise, que certains silicates de chaux jouent le rôle de pouzzolanes; ce sont là des faits très intéressants en eux-mêmes, dont il est impossible de ne pas tenir compte dans une étude sur les produits hydrauliques et sur lesquels j'aurai l'occasion de revenir. Mais il n'a prouvé en aucune façon par ces expériences que de semblables réactions soient les seules qui se produisent dans les ciments, ni même qu'elles s'y produisent aucunement.

Enfin je rappellerai, pour mémoire, les publications récentes de M. Landrin et de M. Merceron, sur le même sujet.

M. Landrin (*), dans l'espace d'une année, a proposé trois théories différentes du durcissement des mortiers. L'une n'est que la reproduction de celle de Saussure; l'argile se comporterait simplement comme une pouzzolane. Dans la seconde, le durcissement est attribué à l'hydratation d'un prétendu silicate de chaux, le *pouzzol-Portland*; $3\text{SiO}_2, 4\text{CaO}$. La troisième théorie, au con-

(*) *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 156 et 1229; t. XCVIII, p. 1053.

traire, invoque l'action de l'acide carbonique sur les silicates mono et dicalciques.

M. Merceron (*) a proposé une théorie toute particulière qui attribue le durcissement à la dessiccation de l'argile sous l'influence de la chaleur dégagée par l'hydratation de la chaux.

Il résulte de cet historique sommaire que les seuls faits établis d'une façon certaine sont :

La production, pendant la cuisson des ciments et des chaux hydrauliques, de combinaisons de la chaux avec la silice et probablement l'alumine qui possèdent la propriété de durcir au contact de l'eau sans que l'on sache rien de précis sur la nature de ces combinaisons, ni sur l'action de l'eau.

Si j'insiste sur le peu de résultats obtenus par des savants éminents, c'est pour montrer la difficulté de cette étude et m'excuser de publier un travail qui ne permet pas de formuler sur ce sujet des conclusions aussi complètes que je l'aurais voulu. Je n'ai pas la prétention d'avoir résolu complètement le problème que j'ai abordé ; j'espère seulement avoir fait connaître un assez grand nombre de faits nouveaux qui pourront servir de matériaux utiles pour établir un jour la théorie complète des mortiers hydrauliques.

En commençant mes recherches sur les ciments, je me suis laissé guider par l'idée préconçue que tous les phénomènes, dont ces produits sont le siège, sont d'ordre purement chimiques, c'est-à-dire résultent des réactions mutuelles de composés définis donnant naissance à d'autres composés définis. Ces composés peuvent se mêler en proportions variables et être difficiles à séparer les uns des autres, mais leur existence n'en

(*) *Association française*, Grenoble, 1883.

est pas moins certaine, et on doit arriver par leur connaissance exacte à donner la théorie complète du durcissement des mortiers hydrauliques, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir aucune force mystérieuse, telle que l'affinité capillaire ou toute autre.

Dans cet ordre d'idées, la marche à suivre est de commencer par étudier, au point de vue chimique et minéralogique, les diverses combinaisons de la chaux avec la silice, l'alumine, etc., déterminer leurs caractères et ensuite chercher à reconnaître la présence des uns et des autres dans les ciments et les chaux hydrauliques.

ÉTUDE SYNTHÉTIQUE DES SELS CALCAIRES.

Chaux.

Ca O. — La chaux anhydre s'obtient par calcination du carbonate de chaux, entre 800 et 900 degrés ou de l'azotate de chaux au rouge sombre. Sa propriété essentielle est de se combiner directement à l'eau en dégageant une grande quantité de chaleur et en *s'éteignant*, c'est-à-dire en gonflant, se fissurant et se réduisant finalement en une poussière impalpable. Cette propriété joue un grand rôle dans les mortiers hydrauliques dont elle produit la pulvérisation sans aucune dépense de force mécanique; elle amène souvent, d'autre part, la destruction des maçonneries dans lesquelles on a employé des produits renfermant de la chaux libre non éteinte. Il est donc très important de rappeler ici les conditions qui rendent cette extinction plus ou moins énergique.

L'eau à l'état de vapeur ou plus exactement l'air humide donne un foisonnement beaucoup plus considérable que l'eau liquide; mais la rapidité de l'extinction est moindre avec l'eau à l'état de vapeur par suite de

la nécessité d'un renouvellement progressif de la vapeur absorbée.

Certains produits qui font prise sans gonfler au contact de l'eau liquide s'éteignent sous l'action de l'air humide ; d'autres, au contraire, restent inaltérés dans les mêmes conditions.

L'élévation de la température augmente d'une façon énorme la rapidité de l'extinction et la grandeur du foisonnement. Des produits qui ne renferment que peu de chaux libre et ne donneraient à froid qu'un gonflement insignifiant, se fissurent dans tous les sens quand on les fait prendre dans l'eau chaude.

La compacité de la chaux qui modifie l'étendue des surfaces de contact avec l'eau exerce une très grande influence sur la rapidité de l'extinction. La chaux cuite rapidement au-dessous de 1000 degrés s'éteint instantanément quand on vient à la plonger dans l'eau. Chauffée au blanc, elle mettra plusieurs minutes à s'éteindre. Enfin la chaux d'azotate fortement calcinée met des heures et même des jours à s'éteindre.

Le mélange *homogène* (*) des matières étrangères à la chaux diminue cette propriété d'une façon considérable. On a remarqué depuis longtemps que les calcaires impurs donnent des chaux difficiles à éteindre et que l'on appelle chaux *maigres*. On obtient très facilement des produits semblables au laboratoire en fondant ensemble de la chaux vive avec une petite quantité de chlorure de calcium, d'aluminate de chaux. Pour des mélanges en proportions convenables, les produits font prise avec l'eau froide, s'éteignent à l'eau chaude et à l'air humide. Souvent la prise à l'eau froide est suivie à la longue d'une extinction qui amène la désagrégation de la masse soli-

(*) J'entends par mélange *homogène* celui qui se produit dans la dissolution, les mélanges isomorphes, les verres.

difiée. Ce sont les chaux limites de Vicat. Les chaux magnésiennes peuvent être prises comme un exemple très instructif de ce genre de phénomène. Les dolomies, carbonate double de chaux et de magnésie, donnent par la cuisson normale des chaux maigres d'une extinction difficile, mais qui ne sont jamais susceptibles de faire prise. En les cuisant à une température supérieure à celle de fusion du fer, comme cela se fait dans la fabrication du revêtement des cornues pour bessemer basique, on obtient une roche cristalline et compacte formée par la juxtaposition de cristaux d'une combinaison ou d'un mélange isomorphe de chaux et de magnésie. Finement pulvérisé et gâché avec de l'eau froide, ce produit fait prise comme un ciment; mis, au contraire, en présence d'air et de vapeur d'eau à la température de 300 degrés, il s'éteint rapidement. Abandonné à l'air à la température ordinaire, son extinction ne commence à se manifester qu'au bout d'une année et continue ensuite pendant des années sans arriver à un terme. J'ai ainsi dans mon laboratoire depuis six ans un fragment gros comme le poing de cette chaux magnésienne surcuite qui n'est encore effrité que sur 1 centimètre d'épaisseur. La lenteur avec laquelle se produit cette extinction est importante à retenir au point de vue de l'étude de la destruction lente des ciments à l'air.

CaO, Ho. — L'hydrate de chaux est un des hydrates les plus stables que l'on connaisse; quand on le chauffe rapidement, sa température stationnaire de décomposition se fixe entre 530 et 540 degrés; sa tension de dissociation, d'après les expériences que j'ai faites, n'atteint un atmosphère que vers 450 degrés. A 360 degrés elle n'est encore que de 100 millimètres de mercure. Au-dessous de 100, elle est un infiniment petit qui échappe à tous nos procédés d'observation. Aussi l'hydrate de chaux peut-il se conserver indéfiniment dans l'air sec à la

température ordinaire et même au-dessus de 100 degrés sans s'effleurir. Il n'est que très lentement attaqué à la température ordinaire par l'acide carbonique; sa dissolution, au contraire, absorbe très rapidement ce gaz.

On sait que la solubilité de ce corps dans l'eau est de 1st,3 par litre, c'est comme nous le verrons le plus soluble de tous les composés calcaires qui puissent se former dans les ciments.

Silicates de chaux simples. Silicates anhydres. SiO^2, CaO . — Ce silicate est connu depuis longtemps; il existe dans la nature où il a été appelé wollastonite; il a été reproduit à diverses reprises au laboratoire.

Je l'ai préparé en fondant dans un creuset brasqué un mélange de silice et de chaux en proportions convenables. On obtient une masse très dure, à cassure cristalline, remplie de cavités. Examinés en lame mince au microscope polarisant, on reconnaît que les cristaux se présentent en lamelles minces et larges qui, vues par leur tranche, présentent une double réfraction très énergique, et, au contraire, vues par leur épaisseur, une double réfraction très faible, sinon nulle.

Ce silicate finement pulvérisé et mis en digestion à froid, pendant plusieurs jours dans de l'eau pure, dans des dissolutions de sels ammoniacaux ou dans de l'eau de chaux, n'éprouve aucune espèce d'altération, ce qui montre qu'il ne peut jouer aucun rôle dans le durcissement normal des ciments. Il est rapidement attaqué par les acides forts avec production de silice en gelée; il est lentement attaqué par les acides faibles, tel que l'acide carbonique. Gâché avec de l'eau chargée d'acide carbonique et abandonné dans une atmosphère d'acide carbonique, il fait complètement prise. Ce fait a également été observé par M. Landrin et a été le point de départ d'une de ses théories sur la prise des ciments.

$SiO^2, 2 CaO$. — Le composé correspondant à cette formule doit appartenir à la famille des péridots; il n'existe pas dans la nature et n'a pas jusqu'ici été obtenu au laboratoire.

Je l'ai produit par fusion directe d'un mélange en proportion convenable de silice et de chaux; la température nécessaire pour obtenir la fusion est voisine de la température de fusion du fer doux. On obtient ainsi un culot qui, retiré tout chaud du creuset, est compact, très dur et ne se laisse que difficilement casser au marteau.

En laissant au contraire refroidir le creuset avant de l'ouvrir, on ne trouve plus qu'une masse blanche, pulvérulente, d'aspect identique à celui du mélange mis en expérience. La combinaison n'en est pas moins complète, car l'action des acides donne immédiatement un dépôt de silice en gelée. C'est qu'il se passe là, pendant le refroidissement, un phénomène très intéressant que l'on peut suivre en abandonnant à l'air le culot retiré tout chaud du creuset. On voit la masse absolument compacte au début se fendiller peu à peu, se gonfler, se désagréger progressivement et se réduire finalement en une poussière blanche analogue comme aspect à la chaux éteinte. Examinée au microscope, cette poussière est formée de fragments prismatiques à double réfraction faible s'éteignant suivant leur plus grande longueur et présentant parfois de fines stries suivant cette direction.

Ce phénomène de pulvérisation spontanée est connu depuis longtemps dans la métallurgie du fer; on l'observe avec tous les laitiers de hauts fourneaux suffisamment calcaires. Jusqu'ici, on avait attribué cette pulvérisation à l'action de l'humidité atmosphérique qui amènerait une extinction des laitiers par hydratation comme elle le fait avec la chaux vive. Le même phénomène s'observe encore dans la fabrication des ciments

portlands ; on voit fréquemment des morceaux de ciments cuits retirés encore chauds du four se pulvériser au bout d'un certain temps. Cette transformation serait accompagnée d'un dégagement de chaleur, rendu manifeste la nuit par une nouvelle incandescence des matières déjà refroidies. La valeur de cette poussière comme ciment est assez faible ; aussi sa production est une cause de déchet important dans la fabrication. L'étude de cette question présente donc un intérêt direct au point de vue qui m'occupe ici.

J'ai commencé par m'assurer que cette propriété appartient au silicate $\text{SiO}^2, 2\text{CaO}$ et à lui seul, que par conséquent la pulvérisation spontanée dans les ciments et les laitiers est un indice certain de la présence de ce composé. En faisant varier dans les mélanges soumis à la fusion les proportions relatives de silice et de chaux, on constate que la pulvérisation est d'autant plus lente et plus incomplète que l'on s'écarte d'avantage de la composition répondant à la formule ci-dessus. Le mélange $\text{SiO}^2, + 1,5 \text{CaO}$ donne des fragments non pulvérisés assez volumineux pour qu'on puisse les tailler en lames minces. Des plages très brillantes à double réfraction très énergique indiquent la présence de wollastonite. Cela montre en passant que le pouzzo-portland de M. Landrin n'existe pas comme produit défini et n'est qu'un mélange des deux silicates SiO^2, CaO et $\text{SiO}^2, 2\text{CaO}$, qui conservent chacun leurs propriétés individuelles. En remplaçant une partie de la chaux par la magnésie dans le composé $\text{SiO}^2, 2\text{CaO}$, on diminue encore sa pulvérisation. Pour équivalents égaux de chaux et de magnésie, on obtient un culot qui reste absolument compact, dur et nettement cristallisé, c'est la monticellite $\text{SiO}^2, \text{CaO}, \text{MgO}$. L'addition d'alumine et d'oxyde de fer diminue également la pulvérisation ; c'est ainsi que les laitiers de hauts fourneaux mettent souvent plusieurs jours à se déagréger et ne

doivent parfois qu'un sable grossier bien différent de la farine impalpable produite par le périclase calcaire pur.

Quelle est la cause de la pulvérisation spontanée de ces silicates bicalciques, y a-t-il moyen de rattacher ce phénomène à quelque autre fait plus simple et plus général? L'hydratation sous l'influence de la vapeur d'eau atmosphérique doit être éliminée de prime-abord; le silicate de chaux en question est inaltérable par l'eau. L'air est également sans action, car le culot fondu plongé encore chaud sous le mercure se désagrège de la même façon. J'avais supposé un moment qu'il pouvait se former à haute température un composé instable à froid dont la décomposition amènerait la désagrégation. D'après cette hypothèse, de la chaux aurait dû être mise en liberté et on aurait pu reconnaître sa présence en la dissolvant dans l'eau, mais l'expérience n'a pas justifié davantage cette prévision.

Une observation fortuite m'a mis sur la voie de l'explication que j'avais cherchée en vain. Me proposant de préparer par fusion du sulfate de potasse cristallisé, dont M. Mallard étudiait alors le dimorphisme, je me suis aperçu que ce sel, après sa solidification, conservait tant qu'il était chaud une grande dureté comparable à celle des cristaux produits par dissolution; mais une fois complètement refroidi, il devient tellement friable qu'une simple pression des doigts suffit pour le réduire en poussière. Les petits fragments pulvérulents observés au microscope se présentent sous forme de lamelles finement striées qui se sont séparées les unes des autres suivant un plan de clivage perpendiculaire à l'axe. Le phénomène est donc de tout point comparable à celui que présente le silicate de chaux. Dans le cas du sulfate de potasse, il se produit au rouge naissant, d'après les recherches de M. Mallard, une transformation dimorphique réversible extrêmement nette qui est accompagnée de macles nom-

breuses. Ces macles amènent en contact des plans réticulaires différents, dont le voisinage détermine des tensions moléculaires internes qui s'augmentent pendant le refroidissement par suite de l'inégalité des coefficients de dilatation. On conçoit que ces tensions puissent amener la désagrégation de cristaux présentant des clivages suffisamment faciles. Si réellement la transformation dimorphique d'un corps solide peut être une cause de désagrégation, on devra en trouver d'autres exemples parmi les cas si nombreux de dimorphisme aujourd'hui connus. Il suffit de citer la litharge, qui se présente habituellement sous forme d'écailles obtenues par le refroidissement lent de l'oxyde de plomb fondu. Cet oxyde est dimorphe; à chaud, la variété stable est jaune, c'est le *massicot*; à froid, la variété stable est rouge, c'est la *litharge*. Le passage des corps d'un de ces états à l'autre pendant le refroidissement amène sa désagrégation. Mais c'est avec le sulfate double de cuivre et de potasse anhydre que ce phénomène est le plus marqué. La pulvérisation se produit au-dessous de 100 degrés, ce qui la rend facilement observable.

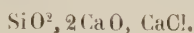
Au point de vue des propriétés chimiques, le silicate SiO , 2CaO , se distingue du précédent par la facilité avec laquelle les sels ammoniacaux le décomposent à chaud ou à froid en solution concentrée ou étendue. L'action des acides, comme de juste, est plus rapide encore; la décomposition par l'acide carbonique et la prise qui en résulte est beaucoup plus prompte qu'avec la wollastonite, mais l'eau reste toujours sans action tant à froid qu'à chaud; elle ne peut ni hydrater directement ni décomposer ce silicate. Dans les expériences prolongées pendant un mois, la quantité de chaux dissoute par l'eau était assez faible pour ne donner qu'un léger louche avec l'oxalate d'ammoniaque. Enfin, j'ai vérifié que ce composé

gâché avec de l'eau ne faisait pas prise. Après six mois, un échantillon de pâte enfermée dans un tube à l'abri de l'acide carbonique s'effritait immédiatement par une simple pression des doigts. Je ne voudrais pas cependant affirmer qu'au bout d'un temps très long, l'eau ne finisse par exercer une certaine action, car on sait que tous les silicates, même les plus acides, se laissent lentement décomposer par l'eau. Ces expériences suffisent néanmoins pour établir que le silicate dicalcique $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ ne peut jouer dans le durcissement des ciments un rôle tout à fait secondaire sinon complètement nul.

$\text{SiO}_2, 3\text{CaO}$.—On ne connaît pas de silicate protoxyde tribasique, cependant quelques analyses de grappiers de chaux hydrauliques siliceuses m'avaient conduit à prévoir l'existence d'un silicate répondant à la formule donnée ci-dessus. Mais, pendant longtemps, toutes mes tentatives de reproduction synthétique restèrent infructueuses. La calcination d'un mélange de silice et de chaux ne donne jamais qu'un mélange de silicates de chaux et de chaux libre. Cette dernière se reconnaît au dégagement rapide de chaleur et à l'extinction produite par l'action de l'eau. Mais après extinction, la masse pulvérulente gâchée avec l'eau fait prise plus ou moins lentement se comportant ainsi comme une véritable chaux hydraulique. Cela semble indiquer que, parmi les silicates obtenus, il en est qui diffèrent des silicates précédemment étudiés. Mais cet indice est trop faible pour en tirer aucune conclusion.

J'ai pensé obtenir de meilleurs résultats en me rapprochant des conditions pratiques de la fabrication des ciments, c'est-à-dire en me servant d'un fondant pour faciliter la réaction de la silice et de la chaux. Le chlorure de calcium était tout indiqué par sa grande fusibilité et sa solubilité dans l'eau et l'alcool qui devaient permettre sa séparation facile des cristaux. En opérant en présence

d'un excès de chlorure de calcium, j'ai obtenu de très jolis cristaux inaltérables dans l'alcool, mais très altérables dans l'eau; ce devait donc être les cristaux des ciments. L'analyse chimique m'a montré qu'il n'en était rien; j'avais affaire à un chlorosilicate de chaux.



Analyse chimique.

	Trouvé.	Calculé.
SiO ₂	20,5	21,2
CaO	59,6	59,3
Cl	25,4	25,4
	105,5	105,7
A déduire O éq. à Cl	5,7	5,7

J'ai déterminé quelques propriétés physiques de ce composé.

Densité. = 2,77

Point de fusion, voisin de 800°

Chaleur moléculaire de dissolution dans HCl étendu. = 36^{cal}

M. Mallard a bien voulu faire les déterminations des cristaux. Ils appartiennent au système orthorhombique et présentent les formes simples.

$$m = 110, \quad g_1 = 100, \quad e_1 = 101.$$

Il existe un clivage très net parallèle à h_1 et un moins net parallèle à g_1 .

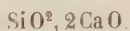
$$a : b : c = 1 : 0,726 : 0,287.$$

Double réfraction énergique. Plan des axes g_1 . Bissectrice négative perpendiculaire à h_1 ; angle des axes dans l'air 25 degrés environ.

$$\rho > \nu.$$

Le fluorure de calcium employé comme fondant à la place du chlorure n'a pas été plus satisfaisant; le culot

refroidi s'est toujours pulvérisé, caractère qui indique la présence de :



Un grand nombre d'essais poursuivis dans la même voie restèrent infructueux. Je me trouvais donc toujours au point où s'était arrêté M. Fremy: impossibilité d'obtenir au laboratoire un silicate de chaux défini faisant prise par l'action directe de l'eau.

J'eus l'idée alors de partir du chlorosilicate de chaux précédemment obtenu et de le décomposer par la vapeur d'eau à une température supérieure à 450 degrés, température normale de dissociation de l'hydrate de chaux. J'obtins en effet la réaction :



La décomposition est très lente et reste superficielle ; il faut pulvériser à plusieurs reprises la masse pour obtenir l'élimination à peu près complète du chlore. Le produit le plus pur ainsi préparé avait pour composition :

	Observé.	Calculé.
SiO ² (par différence)	26,7	26,3
CaO (essai alcalimétrique) . .	72,1	73,7
CaCl (essai à l'argent)	1,2	»
	100,0	100,0

C'est une masse pulvérulente ne présentant évidemment aucune trace de cristallisation; il n'est donc possible d'établir par des caractères fixes si l'on a réellement affaire à un composé défini, et ensuite s'il est identique aux cristaux des ciments. Mais en pulvérisant cette masse finement, la gâchant avec de l'eau et la mettant à durcir dans l'eau bouillante, on obtient, au bout de huit jours, des briquettes comparables par leur dureté à celle des ciments et ne présentant aucune trace de gon-

flement ni de fendillement. Cette absence de gonflement est l'indice certain de l'absence de chaux libre, lorsqu'en effet à un ciment de bonne qualité ne gonflant pas dans l'eau chaude, on ajoute seulement 1 p. 100 de chaux libre fortement calcinée; on observe dans les mêmes conditions un fendillement considérable et un gonflement de volume d'environ 10 p. 100. Ce caractère, joint à la propriété de faire prise que ne possède aucun des silicates inférieurs, montre bien que l'on a affaire à une combinaison et non à un simple mélange dont les propriétés seraient simplement la somme de celle des corps mêlés.

Je laisse de côté ici la question théorique de savoir si c'est là une combinaison à proportion définie, ou une combinaison à proportion variable comme le sont les mélanges isomorphes.

Verres siliceux. — La fusion des mélanges de silice et de chaux renfermant moins de 1 équivalent de chaux pour 1 de silice donne des verres, c'est-à-dire des mélanges homogènes ou dissolutions mutuelles de silice et de silicate de chaux. Les cristaux de wollastonite deviennent de plus en plus rares et informes à mesure que la proportion de silice augmente. Ils ont à peu près complètement disparu pour le mélange : SiO_2 , 0,5 CaO . Ces verres sont inattaquables par l'eau et de moins en moins attaquables par les acides à mesure qu'ils deviennent plus siliceux. Les alcalis les attaquent lentement; ils peuvent jouer avec la chaux le rôle de pouzzolanes, assez médiocres, du reste, se comportant ainsi comme toutes les matières siliceuses renfermant de la silice libre. La présence d'une petite quantité d'alcalis augmente considérablement la grandeur de leur action pouzzolanique. Ce doivent être là les silicates pouzzolaniques obtenus par M. Fremy.

Silicate de chaux hydraté. SiO_2 , CaO . 2,5 HO . —

Le silicate de chaux hydraté ne peut s'obtenir à l'état de pureté par l'hydratation des silicates anhydres, puisqu'ils sont les uns complètement inaltérables dans l'eau, les autres seulement très lentement altérables. Mais on peut suivre le procédé indiqué par Guyton de Morveau, au commencement de ce siècle : précipiter un silicate alcalin par un sel de chaux, ou faire réagir sur la silice hydratée l'hydrate de chaux. Le précipité ainsi obtenu est amorphe et ne paraît pas présenter de composition définie. Suivant les proportions relatives de chaux et de silice, on peut obtenir depuis SiO^2 , 0,1 CaO jusqu'après de SiO^2 , 2CaO. En opérant en présence d'un excès de chaux, la composition du précipité moins variable l'est encore puisqu'on a pu lui attribuer les formules différentes qui suivent :

SiO^3 , CaO	ou	3SiO^2 , 2CaO	Berthier;
SiO^3 , 2CaO	ou	3SiO^2 , 4CaO	M. Landrin;
SiO^3 , 3CaO	ou	SiO^2 , 2CaO	Rivot.

Pour préparer ce corps à l'état de pureté, j'ai précipité une dissolution colloïdale de silice par un excès d'eau de chaux ; le précipité formé est tellement volumineux qu'après dépôt complet, un gramme de ce corps occupe encore un volume de deux litres. Les lavages sont ainsi rendus très longs, mais je me suis aperçu de plus que les lavages le décomposaient et lui enlevaient de la chaux. On arrive en employant un volume d'eau suffisant à obtenir un résidu de silice à peu près pur, mais la totalité de la silice ne reste pas à la fin de l'opération, une partie disparaît dans les lavages, comme cela a lieu pour le silicate de baryte.

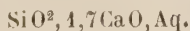
Il était intéressant d'étudier cette décomposition du silicate par l'eau tant au point de vue de la détermination de sa composition qu'au point de vue des conséquences qui pouvaient en résulter pour la destruction des ciments par l'eau. Un certain poids du silicate hydraté fut mis en

suspension dans de l'eau de chaux presque saturée; après dépôt, la moitié de la liqueur fut enlevée, analysée, remplacée par de l'eau pure, et la même opération fut renouvelée un certain nombre de fois. Le tableau ci-joint donne les résultats de l'expérience :

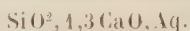
Quantités totales de chaux enlevée.	Quantité de chaux existant en dissolution dans 1 litre de liqueur.
0 ^s ,00	1 ^s ,00
0 ,50	0 ,51
0 ,755	0 ,27
0 ,89	0 ,14
0 ,955	0 ,085
0 ,99	0 ,65
1 ,03	0 ,053
1 ,07	0 ,052

On voit que le titre de la dissolution décroît d'abord proportionnellement au volume d'eau ajouté, ou à très peu près, cela indique que la quantité de chaux cédée à l'eau de lavage par le précipité est sensiblement nulle. Mais lorsque la teneur en chaux des eaux de lavage est tombée à 0^{gr},052 par litre, le phénomène change d'allures. L'addition des nouvelles quantités d'eau ne change plus la teneur en chaux de la liqueur qui reste fixée à 0^{gr},052 par litre. Le silicate cède sa chaux à l'eau jusqu'à un titre constant, se conformant ainsi aux lois générales de la décomposition des sels par l'eau.

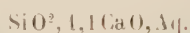
Pour faire l'analyse d'un silicate de chaux défini, il est donc nécessaire de ne pas pousser les lavages au delà de la limite indiquée ci-dessus. Au-dessus de cette limite, il semblerait que l'on doive trouver au précipité une composition constante, mais il n'en est rien. En présence d'eau de chaux saturée et après un contact de six mois, la composition du précipité se rapproche de celle qu'indique la formule :



Tandis qu'au premier moment de la précipitation en présence d'une liqueur appauvrie en chaux par le fait même de la précipitation, on se rapprocherait de la formule :



Enfin, en lavant le précipité, et s'arrêtant à une teneur en chaux de la liqueur un peu supérieure à celle pour laquelle commence la décomposition normale, on arrive aux produits :



Ces faits me conduisent à admettre que la composition normale du silicate de chaux hydraté est comme pour le silicate de baryte :

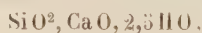


La chaux en excès serait fixée par un phénomène d'entraînement superficiel bien connu pour les précipités chimiques très divisés, semblable à l'entraînement de la chaux par les précipités d'alumine et d'oxyde de fer, du sulfate de potasse par le sulfate de baryte, etc. La quantité de chaux ainsi entraînée croît nécessairement avec la concentration des liqueurs.

L'analyse du précipité lavé m'a donné pour résultats :

Analyse.		Équivalents.
SiO_2	36,4	4,21
CaO	35,7	1,28
H_2O	27,9	3,00
	99,1	

ce qui conduit, en déduisant $1/15$ d'équivalent de $\text{CaO}, \text{H}_2\text{O}$, à la formule :



que je considère comme le seul silicate de chaux hydraté

et défini pouvant se former en présence de l'eau et d'un excès de chaux. La formation de ces sels dégage pour un équivalent de silice :



Aluminates de chaux. — Les aluminates définis peu nombreux qui ont été étudiés jusqu'ici montrent bien nettement que l'alumine est un acide polybasique. On connaît plusieurs composés de la forme $\text{Al}^2\text{O}^3, \text{MO}$; la réaction de l'alumine sur le carbonate de soude donne, comme l'a montré M. Mallard, un composé de même formule $\text{Al}^2\text{O}^3, \text{NaO}$. En présence de l'eau, l'alumine et la baryte donnent, d'après H. Sainte-Claire Deville, le composé $2\text{AlO}^3, 3\text{BaO}$, Aq. Enfin, M. Fremy a montré que la dissolution d'aluminate de potasse laisse déposer des cristaux ayant pour formule : $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{KO}$, Aq.

Il était donc bien probable à priori qu'il devait exister plusieurs aluminates de chaux. J'en ai reconnu, en effet, au moins trois différents.

$\text{Al}^2\text{O}^3, \text{CaO}$. — Pour étudier les aluminates anhydres, j'ai fait fondre des mélanges d'alumine et de chaux en proportions variables; les culots obtenus taillés en lames minces ont été examinés au microscope polarisant.

L'aluminate monocalcique correspondant au spinelle est à peine fusible, d'une très grande dureté et cristallise dans le système cubique. Réduit en poudre fine et gâché avec de l'eau, il fait rapidement prise; mis en suspension dans un grand excès d'eau, il laisse dissoudre de l'alumine et de la chaux. Je reviendrai avec plus de détails sur cette action de l'eau à propos de l'aluminate suivant qui se comporte d'une façon analogue.

$2\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{CaO}$. — En fondant un mélange contenant pour un équivalent d'alumine 1,5 à deux équivalents de chaux, on obtient un culot assez facilement fusible, très

dur qui, taillé en lames minces, laisse voir des cristaux à double réfraction très énergique, appartenant au système orthorhombique (*fig.* 5). On est donc en présence d'un nouvel aluminat défini, différent du précédent. Malheureusement les culots fondus ne sont jamais totalement cristallisés, même après recuit; il reste toujours une partie vitreuse, ce qui laisse subsister une petite incertitude sur la composition exacte de l'aluminat défini cristallisé, la formule $\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{CaO}$ pourrait aussi bien être adoptée. Je me suis laissé guider pour le choix de la formule par celle de l'aluminat de baryte.

Cet aluminat de chaux, finement pulvérisé, gâché avec de l'eau, fait prise avec une rapidité comparable à celle du plâtre; mais les hydrates ainsi formés sont peu stables, car la masse chauffée à 100 degrés en présence de l'eau se désagrège et finit parfois par se réduire de nouveau en bouillie.

Finement pulvérisé et agité en présence d'un grand excès d'eau, cet aluminat laisse dissoudre de l'alumine et de la chaux en proportion variable. Je citerai comme exemple les analyses suivantes de la dissolution filtrée :

	Matières dissoutes après 10 minutes d'agitation.	
	Al^2O^3	CaO
4 ^g de $2\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{CaO}$ dans 1 litre d'H ₂ O	0 ^g , 19	0 ^g , 39
10 — — — — —	0 , 21	0 , 24

Mais cette dissolution est sursaturée; elle laisse bientôt déposer des cristaux d'aluminat de chaux hydratée et la majeure partie de l'alumine se précipite ainsi. En ajoutant à la liqueur de l'eau de chaux, la cristallisation est immédiate, et il ne reste plus du tout d'alumine en dissolution.

En introduisant dans l'eau l'aluminate de chaux en gros fragments, l'action reste superficielle; il se forme une croûte d'aluminate de chaux hydratée de 1/2 millimètre environ d'épaisseur qui protège absolument le noyau intérieur. Après trois ans de séjour dans l'eau, l'épaisseur de la couche hydratée ne paraît pas avoir dépassé celle qu'elle avait atteinte au bout de deux ou trois mois. Si, au lieu d'immerger les fragments d'aluminates, on les abandonne à l'air humide, on les voit peu à peu se fendre, puis se réduire en poussière. Ils éprouvent alors une véritable extinction, et cette action continue pendant des années sans atteindre sa limite.

$Al^2 O^3, 3 Ca O$. — En augmentant la proportion de chaux dans le mélange soumis à la fusion, on voit bientôt disparaître les cristaux à double réfraction énergique. Quand on arrive à la composition $Al^2 O^3, 3 Ca O$, les plaques minces taillées dans le culot cessent d'agir sur la lumière polarisée. On voit néanmoins des contours très nets, montrant que toute la masse est uniformément cristallisée. Il existe donc un aluminate défini répondant à la formule $Al^2, O^3, 3 Ca O$, et cristallisant dans le système cubique. C'est le plus fusible des aluminates. Pulvérisé et gâché avec de l'eau, il fait prise comme les aluminates précédents.

Cet aluminate est également soluble dans l'eau. En filtrant, après dix minutes d'agitation, la liqueur obtenue, en mettant 1 gramme d'aluminate dans 1 litre, j'ai obtenu les résultats suivants :

	$Al^2 O^3$ contenu dans 1 litre.	$Ca O$ contenu dans 1 litre.
Eau froide à 15°.	0 ^s ,08	0 ^s ,15
Eau froide avec 3 p. 100 NaCl.	0 ,12	0 ,40
Eau bouillante	0 ,03	non dosé

Pour les proportions de chaux supérieures, on obtient encore un culot fondu, inactif sur la lumière polarisée,

s'éteignant rapidement à l'air humide. Pulvérisés et gâchés avec de l'eau, les mélanges inférieurs à $\text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{CaO}$ font encore une bonne prise; les mélanges plus calcaires gonflent de plus en plus et finissent par s'éteindre comme de la chaux sans faire aucune prise. L'ensemble de ces caractères semble indiquer que l'on se trouve en présence d'un mélange de chaux et d'aluminate de chaux participant aux propriétés de ces deux corps.

Aluminates de chaux hydratés. — Il existe plusieurs aluminates de chaux hydratés. L'un d'eux, qui peut s'obtenir en évaporant des dissolutions d'alumine et de chaux, très pauvres en chaux, obtenues par l'action de l'eau sur un aluminate anhydre, ne présente aucun intérêt au point de vue de l'étude des ciments qui renferment toujours après la prise un excès de chaux libre. Je m'occuperai seulement de l'aluminate le plus basique, dont la production à l'état de pureté est aussi la plus facile.

$\text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{CaO}, 12\text{HO}$. — Le procédé de préparation qui m'a donné les meilleurs résultats consiste à partir d'une dissolution filtrée d'aluminate anhydre et y ajouter un volume égal d'eau de chaux. Il se forme immédiatement un précipité blanc cristallin qui se dépose rapidement. Pour obtenir des dissolutions renfermant le plus possible d'alumine, il est bon de partir d'aluminate anhydre, très peu calcaire, et de conduire les opérations de dissolution et de filtration le plus rapidement possible. Il faut opérer sur une dizaine de litres de liqueur pour obtenir 1 gramme de précipité.

Examiné au microscope, le précipité se présente sous forme de longues aiguilles s'éteignant dans le sens de leur longueur, et soudées autour d'un point central de manière à former des groupements sphériques semblables à ceux que l'on observe dans la cristallisation de toutes

les dissolutions sursaturées (*fig. 6*). Quand la cristallisation est assez lente, on obtient des sphérolites compacts, donnant la croix noire en lumière parallèle, semblables à ceux qui se produisent dans la précipitation du carbonate de chaux.

Cet aluminat de chaux, lavé à l'eau, se décompose en abandonnant de la chaux et une petite quantité d'alumine; la décomposition s'arrête à la température de 15 degrés pour une teneur en chaux de la dissolution égale à 0^g,225 par litre. C'est donc un phénomène de tous points semblable à la décomposition par l'eau des silicates de baryte et de chaux.

Les expériences ont été faites comme pour le silicate en enlevant moitié de la dissolution surnageant le précipité et remplaçant par de l'eau pure jusqu'au moment où le titre alcalimétrique de la liqueur devient invariable. Voici les nombres obtenus à la température de 17 degrés :

Poids total de chaux enlevé de la liqueur.	Poids de chaux contenu dans 1 litre.
0 ^g ,00	4 ^g ,00
0 ,50	0 ,50
0 ,75	0 ,26
0 ,88	0 ,230
1 ,01	0 ,220
1 ,12	0 ,225
1 ,23	0 ,225

L'analyse de divers échantillons d'aluminat de chaux égouttés et pressés entre des papiers filtre, m'a donné :

	I	II	III	IV	V
Poids matière employé.	0 ^g ,1	1 ^g ,0	»	0 ^g ,5	0 ^g ,664
Eau.	47,8 (dif.)	39,2	»	40,8	38,4
Alumine.	17,2	19,2	16,8	17,3	19,6
Chaux.	35,0	40,5	33,2	39,6	40,0
	100,0	99,2		97,7	98,0

Ces résultats conduisent aux formules brutes :

I	Al^2O^3 ,	3,75 CaO,	15 H ₂ O
II	Al^2O^3 ,	3,7 CaO,	12 H ₂ O
III	Al^2O^3 ,	3,6 CaO,	14 H ₂ O
IV	Al^2O^3 ,	4,2 CaO,	13,5 H ₂ O
V	Al^2O^3 ,	3,7 CaO,	11 H ₂ O

J'ai adopté la formules Al^2O^3 , 4CaO, 12H₂O comme la plus probable, admettant à priori que les nombres d'équivalents d'alumine et de chaux sont dans un rapport simple.

C'est le seul aluminat hydraté stable en présence d'un excès de chaux; c'est donc le seul que l'on puisse rencontrer dans les ciments après leur prise.

Aluminates calcaro-magnésiens. — La substitution d'une certaine quantité de magnésie à la chaux dans les mélanges soumis à la fusion donne des produits cristallins, dont la fusibilité augmente d'abord avec la proportion de magnésie, passe par un maximum et décroît ensuite pour s'annuler complètement pour les aluminates magnésiens purs. L'altérabilité par l'eau des aluminates décroît très rapidement par la substitution de la magnésie à la chaux. Il semble se former des sels doubles dégageant par leur combinaison une quantité notable de chaleur, et devenant par suite bien moins sensible à l'action des réactifs chimiques. C'est là un fait analogue à celui que l'on observe avec la dolomie qui est peu attaquable aux acides, tandis que les deux carbonates qui la constituent pris isolément se laissent très facilement attaquer.

Ferrites de chaux. — Le sesquioxyde de fer se combine à la chaux comme l'alumine et doit donner des produits aussi variés; mais je n'ai pas réussi à les obtenir.

Quand on cherche à fondre un mélange d'oxyde de fer

et de chaux à équivalents égaux, la température très élevée nécessaire pour opérer cette fusion amène la réduction partielle du sesquioxyde de fer à l'état d'oxyde magnétique, même en rendant la flamme aussi oxydante que possible. En ajoutant deux ou trois équivalents de chaux, le mélange fond facilement sans réduction de l'oxyde. Le culot est tellement foncé en couleur que, taillé en lame mince, il ne prend pas assez de transparence pour pouvoir être étudié au microscope.

Tous ces ferrites de chaux traités par l'eau gonflent et s'éteignent plus ou moins rapidement; aucun d'eux ne fait prise.

Il existe un ferrite de chaux hydrate auquel Pelouze a attribué la formule $\text{Fe}^2\text{O}^3, 4\text{CaO}, \text{Aq.}$ C'est un corps blanc, très rapidement altérable par l'acide carbonique qui le colore en brun en mettant en liberté le sesquioxyde de fer hydraté. Il se décompose par l'eau jusqu'à ce que la teneur en chaux de la liqueur soit d'environ 0^g,60 par litre. Mais la limite est bien moins nette qu'avec l'aluminate et le silicate de chaux. J'ai pu obtenir ce composé par le contact prolongé (1 mois environ) de l'oxyde de fer hydraté humide $2\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{HO}$ et de l'hydrate de chaux; mais je n'ai jamais pu le préparer assez pur pour contrôler sa formule et déterminer son eau d'hydratation.

Alumino-ferrites de chaux. — Le mélange de l'alumine et du sesquioxyde de fer augmente beaucoup la fusibilité des sels de chaux correspondants. J'ai obtenu ainsi le sel double :



très nettement cristallisé en longues aiguilles d'un beau rouge. C'est bien un sel double et non un mélange isomorphe, car si l'on emploie plus d'un équivalent d'alu-

mine pour un d'oxyde de fer, on voit à côté des cristaux rouges se former des cristaux incolores d'aluminate de chaux.

J'ai essayé, comme pour le silicate de chaux, de faire cristalliser les aluminates et les ferrites dans un bain de chlorure de calcium fondu; ces tentatives sont restées complètement infructueuses. Avec les aluminates, on obtient une matière vitreuse, très fusible, altérable par l'eau qui dissout le chlorure de calcium et laisse un résidu gélatineux insoluble, renfermant l'alumine. Avec les ferrites, on obtient au contraire de très beaux cristaux bruns, inaltérables dans l'eau et l'acide acétique faible, ce qui permet de les séparer facilement du chlorure de calcium et de la chaux en excès. Mais ce composé est un chloroferrite :



Analyse chimique.

	Observé.	Calculé.
Fe^2O^3	34	49,0
Ca O.	18	17,2
Ca Cl.	32	33,8
	104	100,0

Ce corps est très bien cristallisé, mais il présente un clivage tellement facile, qu'on ne peut guère recueillir que des lamelles de clivage. J'ai trouvé pour l'angle de ce plan de clivage avec les deux faces adjacentes $129^{\circ}20'$ et $109^{\circ}10'$. Ce qui donne pour l'angle du prisme $121^{\circ}30'$. Ces lamelles sont terminées par un pointement obtus symétrique dont l'angle plan est de 139 degrés.

Silicates multiples d'alumine de fer et de chaux. — Le nombre des silicates doubles aujourd'hui connus est extrêmement considérable, et il augmentera beaucoup encore. J'ai bientôt renoncé à poursuivre les recher-

ches que j'avais commencées dans cette voie. C'est là le côté le moins complet de mon travail. Mais je montrerai plus loin qu'au point de vue de la théorie des ciments, ces composés ne jouent qu'un rôle secondaire.

Parmi les silicates doubles, les seuls intéressants sont ceux qui renferment le plus de chaux, les silicates acides comme les feldspaths, qui par la fusion donnent des verres, ne peuvent exister dans les ciments. Je me suis assuré que les mélanges de silice, alumine et chaux, renfermant deux fois plus d'oxygène dans la silice et l'alumine que dans la chaux, donnent par fusion des verres qui sont inaltérables à l'eau.

Les mélanges renfermant des équivalents égaux d'oxygène dans la silice et l'alumine d'une part et la chaux de l'autre, donnent des culots cristallisés qui examinés en plaques minces, paraissent constitués par deux espèces de cristaux différents, dont les proportions relatives varient avec celles d'alumine et de silice. Les uns, cellules à contours arrondis ayant une double réfraction faible, sont essentiellement siliceux, les autres, cristaux allongés s'éteignant dans le sens de leur longueur sont surtout alumineux. Je n'ai réussi à déterminer la composition ni des uns ni des autres.

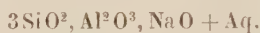
Enfin, je rappellerai que les silicates doubles de chaux les plus basiques que l'on connaisse se forment dans les laitiers de hauts fourneaux.

Ce sont :

la mélilite	SiO_2 , $4/5 \text{Al}^2\text{O}^3$, $4,3 \text{CaO}$
l'idocrase. . . .	SiO_2 , $1/4 \text{Al}^2\text{O}^3$, CaO
la gehlénite	SiO_2 , $1/2 \text{Al}^2\text{O}^3$, $4,5 \text{CaO}$

qui renferment tous moins de deux équivalents de chaux pour un de silice,

J'ai tenu d'obtenir des silicates doubles hydratés; on sait que les silicates et aluminates alcalins se combinent pour former un silico-aluminate insoluble avec mise en liberté d'alcali dont la composition, d'après H. Sainte-Claire Deville, peut être représentée par la formule :



Il était possible que les composés calcaires correspondants se comportent de la même façon. J'ai mêlé des précipités d'aluminate et de silicate de chaux en présence d'eau de chaux étendue de son volume d'eau, c'est-à-dire à une concentration telle que ni l'aluminate, ni le silicate ne puissent se décomposer par l'action seule de l'eau. La réaction mutuelle de ces deux composés devait faire varier le titre de la dissolution de chaux. Je n'ai rien observé de semblable, ce qui montre que, ou bien il n'y a pas réaction ou, s'il y a réaction, la quantité de chaux combinée ne varie pas, contrairement à ce qui arrive pour les silico-aluminates alcalins.

En résumé, il paraît exister trois silicates de chaux anhydres différents, dont un seul, le silicate tricalcique $\text{SiO}_2, 3\text{CaO}$ est attaqué par l'eau et susceptible de faire prise; trois aluminates de chaux qui font prise tous très rapidement dans l'eau; des ferrites de chaux qui tous s'éteignent et gonflent comme la chaux vive, enfin des silicates multiples nombreux dont aucun parmi ceux étudiés jusqu'ici n'est altérable par l'eau.

Les seuls sels hydratés correspondants pouvant exister en présence d'un excès de chaux sont :

le silicate.	$\text{SiO}_2,$	$\text{CaO},$	$2,5\text{H}_2\text{O}$
l'aluminate.	$\text{Al}^2\text{O}_3,$	$4\text{CaO},$	$12\text{H}_2\text{O}$
le ferrite.	$\text{Fe}^2\text{O}_3,$	$4\text{CaO},$	Aq

Ces sels se décomposent en présence d'un excès d'eau en abandonnant de la chaux.

ÉTUDE MICROCHIMIQUE DES CEMENTS.

Les ciments et chaux hydrauliques contiennent des proportions variables de leurs éléments constitutifs : silice, alumine, chaux, ce ne sont donc pas des composés définis, mais seulement des mélanges de composés définis. L'analyse chimique ne peut rien apprendre, sur la nature des composés ainsi mêlés ; j'ai songé à employer pour résoudre cette question les procédés microscopiques, qui ont permis de réaliser de si grands progrès dans l'étude des roches de l'écorce terrestre. Mais cette méthode ne peut être utilisée que pour les corps cristallisés ; parmi les ciments et chaux, les ciments dits de Portland ou à prise lente remplissent seuls cette condition indispensable ; c'est d'eux que je m'occuperai d'abord.

Ciments anhydres. — L'examen au microscope d'une lame mince taillée dans une roche de ciment de Portland montre immédiatement deux éléments prédominants qui se retrouvent sans exception dans tous les échantillons (*fig. 2*) :

1° Des *cristaux incolores* à double réfraction faible dont les sections carrées ou hexagonales, à contours très nets, ressemblent beaucoup à celles du cube. C'est de beaucoup l'élément le plus abondant.

2° Dans l'intervalle de ces cristaux, un *remplissage* dont la couleur, toujours foncée, varie du jaune rouge au brun verdâtre, dont la *double réfraction est plus forte que celle de la matière précédente*, mais qui ne possède aucuns contours cristallins propres.

3° Outre ces deux éléments essentiels, on rencontre souvent des éléments accessoires, variant d'un échantillon à l'autre.

4° Des sections cristallines de formes et de dimensions analogues aux premières citées, mais qui s'en distinguent

par une couleur légèrement jaunâtre, une absence complète de transparence, et des stries très fines inclinées l'une sur l'autre d'environ 60 degrés. Cet élément quoique peu abondant se trouve pourtant dans presque tous les échantillons de ciments de bonne qualité.

2° Des cristaux très petits, à double réfraction assez énergique pour donner les couleurs de polarisation. Cet élément toujours peu abondant manque souvent complètement. Il se trouve surtout dans les ciments insuffisamment cuits.

3° Des zones sans actions sur la lumière polarisée, caractère négatif, qui ne donne aucune indication probante.

Cette étude microscopique, insuffisante à elle seule pour faire connaître la nature des composés cristallisés observés, révèle pourtant, quand on la rapproche de l'absence de fusion des ciments pendant leur cuisson, ce fait très important :

Les cristaux pseudocubiques, éléments de première consolidation, n'ont pas fondu, mais se sont formés par précipitation chimique au milieu de la matière brune fusible, élément de seconde consolidation, qui, après avoir servi de fondant et rendu possible les réactions chimiques, s'est solidifiée par refroidissement, en remplissant tous les intervalles restés vides.

On peut étudier l'action des réactifs chimiques sur une plaque mince de ciment, placée sous le microscope. -- Je passerai successivement en revue l'action des acides, des sels ammoniacaux, etc.

Les acides, même très étendus et faibles, comme l'acide acétique, attaquent très rapidement tous les éléments des ciments dont on reconnaît la destruction à l'extinction totale de la plaque en lumière polarisée. On peut en conclure que *tous les composés visibles renferment de la*

chaux, car la silice, les silicates d'alumine et de fer, dont quelques auteurs admettent la présence à l'état de liberté dans les ciments, sont tout à fait inattaquables par les acides étendus. En laissant sécher la plaque après cette attaque, on voit un squelette blanc de silice, ne présentant aucune solution importante de continuité, *les éléments essentiels des ciments sont donc tous siliceux*.

Les sels amoniacaux détruisent en un quart d'heure environ les cristaux pseudocubiques qui constituent la majeure partie des ciments, tandis que les autres éléments actifs sur la lumière polarisée ne disparaissent qu'au bout de plusieurs heures. Si l'on tient compte de ce fait que les sels ammoniacaux exercent une action bien plus énergique que l'eau, attaquent, par exemple, le silicate dicalcique $\text{SiO}_2, 2\text{CaO}$ qui est inaltérable à l'eau, on conclura de cet essai que les cristaux pseudocubiques sont parmi les corps actifs sur la lumière polarisée les seuls qui jouent un rôle pendant le durcissement des ciments. Nous verrons plus loin la confirmation de ce fait en étudiant les ciments pris.

L'emploi des ferrocyanures et ferricyanures additionnés d'acide chlorhydrique permet de reconnaître la répartition et le degré d'oxydation du fer. Le sesquioxyde se trouve en abondance dans le fondant coloré qui entoure les cristaux de première consolidation et seulement là. Le protoxyde de fer se trouve dans des grains isolés et très rares, opaques, lentement attaquables, qui sont de l'oxyde magnétique, provenant généralement, sinon exclusivement de l'émeri employé pour user les plaques. Du reste, cette absence de protoxyde de fer est confirmée par l'attaque directe des ciments à l'acide sulfurique et l'addition de permanganate qui, dans la majeure partie des cas, n'est pas décoloré. La présence de protoxyde de fer dans les ciments est seulement accidentelle.

Il n'y a pas de caractères qui permettent de reconnaître

la répartition de l'alumine, mais il n'est pas téméraire d'admettre qu'elle suit le sesquioxyde de fer. Ceci admis on peut conclure de cette étude chimique :

Les cristaux pseudocubiques, élément essentiel des ciments, sont formés de silice et de chaux ainsi que les cellules opaques striées et peut-être aussi les cristaux à double réfraction énergique ;

Le fondant coloré qui remplit les vides laissés par tous ces cristaux est un silicate double d'alumine de fer et de chaux.

De ces composés le premier seul paraît assez altérable pour pouvoir jouer un rôle important pendant le durcissement.

Cette étude n'apprend rien sur la nature, ni même sur l'existence des composés peu abondants qui seraient sans action sur la lumière polarisée.

Il restait à déterminer la formule chimique des corps cristallisés mis en évidence par l'étude microscopique.

De nombreuses tentatives pour faire l'analyse immédiate des roches de ciment, soit en réduisant par l'hydrogène les parties ferrugineuses et les séparant avec l'aimant, soit en se servant de la liqueur iodomercurelle sont restées sans succès. J'ai pensé qu'en cherchant parmi les ciments ceux qui renferment le moins d'alumine et de fer, on pourrait se faire une idée approchée de la composition du silicate de chaux, élément essentiel des ciments ; j'ai réussi dans cette voie au delà de mes espérances. On fabrique un ciment semblable au portland en broyant les *grappiers*, ou résidus d'extinction des chaux hydrauliques de première marque, chaux généralement très siliceuses et renfermant à peine d'alumine.

Ces grappiers, examinés avant leur broyage, sont un mélange de produits très variés, dont la moitié au plus est réellement du ciment. Par un examen microscopique et chimique, j'ai reconnu les matières suivantes :

1° *Fragments de calcaires ou incuits.* — Grains blancs, durs, faisant effervescence aux acides présentant en lame mince, la double réfraction énergétique caractéristique du carbonate de chaux.

2° *Chaux non éteinte.* — Grains blancs, poreux, friables, s'éteignant par un séjour prolongé à l'air. C'est de la chaux non éteinte.

3° *Chaux hydratée et durcie.* — Grains blancs, poreux, friables, perdant beaucoup d'eau à la calcination; ce sont des fragments de chaux, qui, au lieu de s'éteindre, ont fait prise pour avoir été trop mouillés.

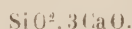
4° *Wollastonite.* — Grains très durs, translucides, presque transparents; coloration vive en lumière polarisée; leur analyse conduit assez exactement à la formule SiO_2 , CaO après défalcation de 3 à 4 p. 100 d'alumine et de fer, et d'une quantité correspondante de chaux.

Les analyses de divers échantillons semblables, de provenance différente, m'ont en effet donné les résultats suivants :

	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	$\text{H}_2\text{O et CO}_2$	MgO, etc.	Éq. CaO pour 1 éq. SiO_2
Theil	43,0	46	5,5	1,0	0,0	1,0	1,15
Senonches . .	43,0	45	3,3	1,2	0,7	1,2	1,14
Paviers. . . .	45,5	48	4,4	1,4	0,3	0,7	1,14
—	47,0	49	2,0	1,5	0,3	1,0	1,13

L'excès de chaux 0^{eq},15 pour un équivalent de silice correspond à la proportion de l'alumine et du fer qui est en moyenne de 0^{eq},1. Il semble singulier à première vue que ces déchets provenant de l'action irrégulière des parois siliceuses du four et des cendres de combustible présentent une composition aussi régulière. On devrait trouver des échantillons renfermant des proportions plus fortes de chaux; s'il n'en est rien, c'est que le silicate suivant le silicate bicalcique se pulvérise spontanément et passe par suite en totalité dans la chaux blutée.

5° *Grappiers de ciments*. — Grains durs, à cassure saccharoïde, verts ou gris, laissant voir, en lame mince, des cristaux identiques à ceux des ciments. Ils sont presque exactement accolés l'un à l'autre, le fondant coloré faisant à peu près défaut (*fig. 1*). Leur analyse doit donc donner très exactement celle des cristaux en question, et par suite être identique quelle que soit la provenance des grappiers. Le tableau d'analyse suivant montre que cette composition s'écarte peu de la formule :



Les grappiers analysés proviennent de la chaux du Theil (Ardèche), de Senonches (Eure) et de Paviers (Indre-et-Loire).

Analyse.

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	H ₂ O et CO ₂	MgO, SO ₃ , etc.	Éq. de Ca pour 1 éq. SiO ₂
Grappiers gris, Paviers . .	26,0	66	3,0	1,2	1,1	1,0	2,75
Theil	26,0	66	3,3	0,8	1,0	1,0	2,75
Grappiers verts, —	24,0	69	2,7	0,3	1,0	1,0	3,08
— Senonches.	25,5	68	3,6	0,7	0,7	1,3	2,85

Les cristaux pseudocubiques qui forment l'élément le plus abondant, et en même temps un des plus altérables des ciments, sont donc formés par un silicate de chaux, différant peu de la formule



Je n'ai pu établir, même d'une façon approximative, la composition du silicate multiple qui sert de fondant; mais je dois ajouter que la solution de cette question ne présente qu'un intérêt secondaire au point de vue de la théorie des ciments, puisque ce composé, peu altérable, ne paraît jouer aucun rôle dans leur durcissement.

Parmi les éléments non essentiels des ciments, j'ai cité en première ligne des cristaux opaques légèrement

jaunâtres, finement striés. Ils ne se présentent jamais dans les ciments très calcaires ; leur abondance croît avec la proportion de silice ; on les observe surtout vers la surface des roches de ciment, aux points souillés par les cendres du combustible. Leur présence présente une relation intime avec la pulvérisation spontanée du ciment ; ces cristaux opaques ne sont que des cristaux fendillés, désorganisés, se réduisant en poussière, propriété appartenant au silicate : $\text{SiO}^2, 2\text{CaO}$. Tous ces caractères sont tellement concordants que l'on serait tenté d'admettre la formation de ce composé à l'état de pureté, mais d'autre part à l'examen microscopique l'aspect général de ces cristaux est tellement semblable à celui des cristaux auxquels j'ai attribué la formule $\text{SiO}^2, 3\text{CaO}$ qu'il est bien difficile de ne pas admettre le passage continu de l'un à l'autre.

On peut supposer que les deux silicates $\text{SiO}^2, 2\text{CaO}$ et $\text{SiO}^2, 3\text{CaO}$ forment des mélanges isomorphes dont la pulvérisation est d'autant plus complète et plus facile que la proportion du premier de ces silicates est plus considérable.

Les cristaux à double réfraction assez énergique pour donner en lumière polarisée des couleurs, font penser à la wollastonite SiO^2, CaO . Ils sont trop peu abondants du reste et trop résistants aux réactifs pour jouer un rôle quelconque dans le durcissement des ciments.

Les cristaux qui n'agissent pas sur la lumière polarisée sont ceux dont l'étude présente le plus de difficultés, puisque rien n'avertit de leur présence et qu'aucun caractère ne permet de reconnaître leur destruction sous l'action des réactifs. Il était naturel de rechercher parmi ces corps la présence de la chaux qui cristallise dans le système cubique. Depuis Rivot, on admet dans les ci-

ments la présence de la chaux libre, et il arrive souvent que l'on cherche à la calculer dans les analyses. En fait, Rivot n'a reconnu la présence de la chaux que dans les ciments hydratés, et il a admis comme évident que si les hydrates renfermaient de la chaux, il devait en être de même pour les ciments cuits, hypothèse complètement inexacte. On peut reconnaître très aisément la chaux vive libre, grâce à sa propriété d'extinction dont on exagère encore l'influence en employant de l'eau chauffée à 100°. La présence de traces de chaux dans un ciment suffit pour amener un gonflement et un fendillement très marqué.

L'addition de 1 p. 100 de chaux de l'azotate fortement calciné, après pulvérisation, à des ciments Portland de première qualité a produit les résultats suivants :

Le ciment fut gâché pur, puis mêlé avec de la chaux en employant la quantité d'eau strictement nécessaire ; on façonna des briquettes en forme de cylindre de 2 centimètres de hauteur et 2 centimètres de diamètre qui furent, après 24 heures de prise, chauffées pendant 48 heures au bain-marie à 100° :

	Résistance.	Foisonnement.
Ciment pur.	320 ^{kg}	nul.
— + 1 p. 100 CaO.	442	10 p. 100

Ces chiffres permettent de considérer les ciments de bonne qualité comme rigoureusement exempts de chaux libre.

Parmi les composés cubiques, et, par suite, sans action sur la lumière polarisée, il faut ranger certains aluminates ; j'ai cherché à les reconnaître en utilisant leur solubilité dans l'eau. Des ciments Portland finement broyés et agités avec un grand excès d'eau laissent toujours dissoudre de petites quantités d'alumine. Ce fait rapproché de l'inaltérabilité des silicates doubles d'alumine et de

chaux semble donc établir l'existence dans les ciments cuits de petites quantités d'aluminate de chaux.

Cette dissolution d'aluminate est beaucoup plus importante dans les ciments à prise rapide. Les chiffres suivants donnent la quantité d'alumine dissoute par 10' d'agitation de 10 grammes de ciment de Vassy dans 1 litre d'eau. Les trois échantillons proviennent de trois usines distinctes :

	Al ² O ³ dans 1 litre.
Ciment A.	0 ^g ,04
— B.	0 ,045
— C.	0 ,035

En somme, l'absence de chaux libre dans les ciments Portland cuits de bonne qualité est bien certaine; l'existence d'aluminate est seulement probable.

Cette étude chimique sur les ciments Portland cuits montre donc qu'ils sont essentiellement formés d'un silicate de chaux différant peu de la formule Si O², 3Ca O qui est l'élément actif du durcissement et que le composé s'est produit par précipitation chimique au sein d'un silicate multiple fondu qui a servi de véhicule à la silice et à la chaux pour permettre leur combinaison, mais qui reste sensiblement neutre pendant leur durcissement.

Ciments hydratés. — Une briquette de ciment Portland ayant durci pendant plusieurs mois sous l'eau présente une structure nettement cristalline; on reconnaît à la loupe dans toutes les cavités de petits cristaux en forme de lamelle hexagonales, la surface elle-même est hérissée de ces cristaux lorsque le durcissement s'est opéré à l'abri de l'acide carbonique de l'air. Taillés en lames minces, et examinés en lumière polarisée, ces ciments laissent voir des plages vivement éclairées, présentant des couleurs brillantes qui constituent bien nettement le prolongement de cristaux hexagonaux qui couvrent les briquettes.

En dehors de ces plages isolées on ne voit qu'une masse blanchâtre, à peine translucide sans action sur la lumière polarisée qui ne présente aucun indice apparent de cristallisation. Ce caractère négatif n'a aucune valeur; nous avons vu, en effet, que le plâtre hydraté constitué par l'enchevêtrement de longues aiguilles de gypse cristallisées présente la même apparence. C'est que ces cristaux sont très déliés et que dans l'épaisseur d'une plaque mince, il s'en superpose un grand nombre orientés dans toutes les directions. Nous verrons tout à l'heure qu'il en est de même pour le ciment. Enfin, au milieu de cette masse, on aperçoit de place en place les squelettes des plus gros grains de ciment, reconnaissables au fondant ferrugineux qui s'est conservé presque inaltéré et qui donne encore le contour des cristaux de silicate de chaux totalement transformés.

Les lamelles hexagonales dont sont hérissées les briquettes de ciments atteignent parfois plusieurs millimètres; il est donc facile de les détacher pour les étudier. Les angles de ces lamelles, mesurés sur la platine tournante du microscope, sont très exactement de 60° . Deux angles consécutifs d'une semblable lamelle ainsi mesurés ont été trouvés égaux à $59^\circ 52'$ et $59^\circ 36'$, nombres différant de 60° de moins de 1° , erreur possible avec le procédé de mesure employé. La double réfraction suivant l'axe est très faible, irrégulière, il n'existe pas de direction d'extinction. En lumière convergente; on observe très nettement la croix noire. Ce sont des cristaux uniaxes et négatifs. Leur analyse chimique a donné les nombres suivants :

Poids de matière . . .	0 ^s ,062	0 ^s ,088	0 ^s ,243	0 ^s ,183
Ca O	71,0	70,3	64,5	73,6
HO	27,4	23,0	18,5	22,6
Si O ² (par différence).	1,6	6,7	17,0	3,8
	100,0	100,0	100,0	100,0

On voit donc que c'est de l'hydrate de chaux souillé par un peu de silicate dont la présence peut contribuer à donner, suivant l'axe, une double réfraction faible qui est tout à fait nulle dans l'hydrate de chaux pur. La façon même dont les plages cristallines sont répandues dans la masse du ciment, leur absence de contours cristallins, montrent bien que l'hydrate de chaux cristallise en englobant et soudant tous les éléments étrangers qu'il renferme, de même que le carbonate de chaux dans la calcite de Fontainebleau englobe le sable au milieu duquel il a cristallisé.

Les dimensions relativement considérables de ces cristaux, rapprochées de la faible solubilité de l'hydrate de chaux, font voir que la production de ce corps est le résultat d'une réaction très lente qui ne peut être la simple hydratation de la chaux vive. En suivant l'accroissement de ces cristaux, on constate facilement qu'il se prolonge pendant plusieurs mois.

La masse amorphe, qui constitue la partie la plus importante des ciments pris, peut être étudiée comme pour le plâtre, en suivant au microscope la marche progressive du durcissement. Quelques précautions spéciales sont nécessaires pour éviter la décomposition des sels calcaires hydratés, tant par l'eau en excès que par l'acide carbonique de l'air. Je prends une plaque mince de ciment collée sur un verre porte-objet et j'attache dessus sans le coller un verre mince, puis j'immerge le tout dans de l'eau de chaux étendue de son volume d'eau, en ayant soin de mettre dessous la plaque de ciment. En retirant de temps en temps cette plaque et l'examinant au microscope, on suit facilement la marche de l'hydratation. Au bout de deux ou trois jours, on aperçoit tout d'abord de larges cristaux à double réfraction énergique ; c'est l'*hydrate de chaux*. En outre, le ciment est parfois tout hérissé d'aiguilles extrêmement fines n'ayant guère

plus de 1/100 de millimètre de longueur dont l'enchevêtrement ultérieur arrivera à former le corps du ciment (*fig. 4*). Le plus souvent on ne voit se former que des masses fibreuses résultant de l'accollement de tous ces petits cristaux. Les sels amoniacaux détruisent instantanément ces cristaux en laissant des flocons gélatineux de silice; ils sont constitués par un *silicate de chaux* auquel j'attribuerai la formule du seul silicate de chaux hydraté que j'aie pu reproduire synthétiquement :



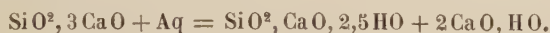
Enfin, il se forme autour de la plaque, à des distances variables, de petits sphérolites donnant la croix noire en lumière parallèle. La distance à laquelle ils vont se former est l'indice d'une certaine solubilité qui fait penser à un *aluminate*, mais ce n'est là qu'une simple hypothèse. La formule serait :



le seul aluminate qui puisse exister en présence d'un excès de chaux. La formation d'aluminates hydratés pendant le durcissement des ciments est confirmée, au moins dans le cas des ciments à prise rapide, par l'étude de leur décomposition progressive en présence de l'eau. En agitant en présence de l'eau du ciment de Vassy jusqu'à hydratation complète et renouvelant tous les jours l'eau par moitié, on reconnaît que le titre de la liqueur en chaux se maintient d'abord constant et voisin de 1^g,2, ce qui confirme l'existence de chaux libre dans le ciment hydraté. Puis, le titre décroît à peu près proportionnellement à la quantité d'eau ajoutée pour s'arrêter à un nouveau titre stationnaire = 0^g,22 qui correspond précisément à la décomposition de l'aluminate. Dans une expérience, j'ai observé les résultats suivants :

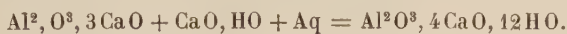
	Chaux par litre.
3 ^e jour.	0 ^s ,28
4 ^e —	0 ,22
5 ^e —	0 ,22
6 ^e —	0 ,18

Si maintenant nous rapprochons les résultats auxquels nous a conduit l'étude des ciments cuits et des ciments hydratés, nous serons amenés à conclure que *la réaction fondamentale qui amène le durcissement est le dédoublement d'un silicate basique de chaux en silicate de chaux monocalcique et hydrate de chaux* :



Réaction analogue à celle qui accompagne la prise du silicate dibarytique.

Il se formerait accessoirement un aluminat de chaux basique dont la rapidité d'hydratation interviendrait dans la prise plus ou moins rapide des divers ciments :



Cette seconde conclusion n'étant énoncée qu'avec réserves.

Enfin, le fer ne jouerait certainement aucun rôle dans la prise des ciments Portland; il ne se forme pas de fer-rite de chaux. On le reconnaîtrait immédiatement à la coloration brune qu'il prendrait sous l'influence de l'acide carbonique par suite de la mise en liberté d'oxyde de fer hydraté. Il intervient, au contraire, d'une façon très nette dans les ciments à prise rapide.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 mai 1887,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 mai 1887,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

PLÂTRE

	Pages
INTRODUCTION.	5
<i>Historique</i>	6
<i>Cuisson du plâtre</i>	6
<i>Prise du plâtre</i>	7
Phénomènes chimiques d'hydratation	14
Phénomènes physiques de cristallisation.	15
Phénomènes mécaniques de durcissement	23

DEUXIÈME PARTIE

CIMENT DE BARYTE

<i>Études synthétiques des silicates de baryte</i>	26
<i>Ciment de baryte</i>	31

TROISIÈME PARTIE

MORTIERS CALCAIRES

I. <i>Mortiers</i>	33
Cuisson de la chaux	35
II. <i>Mortiers hydrauliques</i>	39
Classification.	39
Historique	41
<i>Étude synthétique des sels calcaires</i>	48
Chaux	48
Silicates de chaux	51
Aluminates de chaux.	63
<i>Étude microchimique des ciments</i>	73
Ciments anhydres.	73
Ciments hydratés.	81

EXPLICATION DES PLANCHES

- Fig. 1.* — Plaque mince d'un grappier gris du Theil; cristaux à double réfraction très faible séparés par une petite quantité d'un remplissage ferrugineux.
- Fig. 2.* — Plaque mince d'un ciment Portland de Boulogne présentant les mêmes cristaux que le grappier gris du Theil et un remplissage ferrugineux beaucoup plus abondant.
- Fig. 3.* — Ciment semblable au précédent, mais dans lequel quelques cristaux ont pris un développement exceptionnel.
- Fig. 4.* — Commencement de l'hydratation d'un ciment Portland laissant voir les cristaux allongés de silicate hydraté. Les dimensions de ces derniers ont été considérablement exagérées, environ décuplées, pour donner plus de netteté au dessin.
- Fig. 5.* — $2\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{CaO}$.
- Fig. 6.* — Précipité de $\text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{CaO}, 12\text{HO}$.
-

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Thermo-Électricité.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 mai 1887,

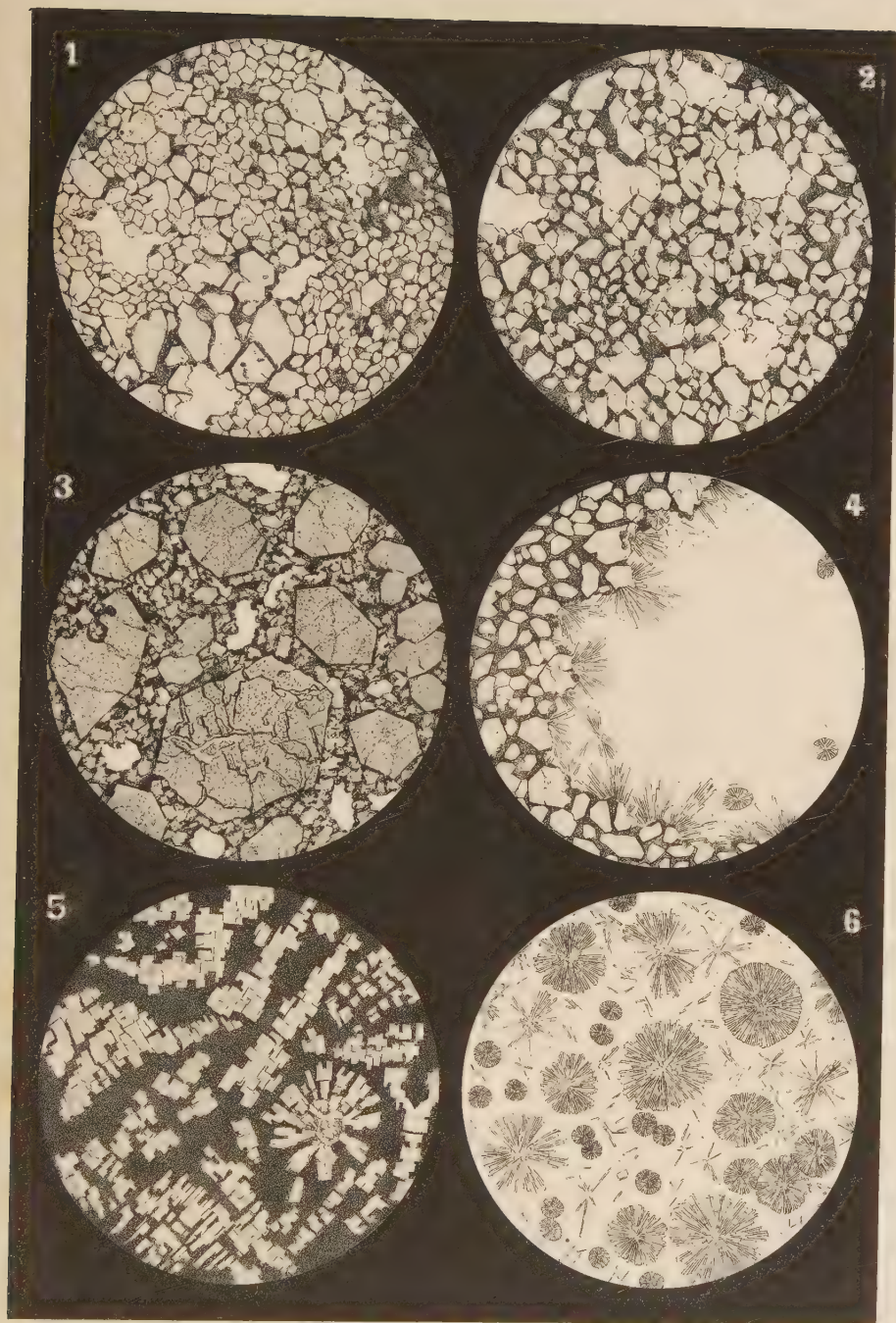
LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 mai 1887,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

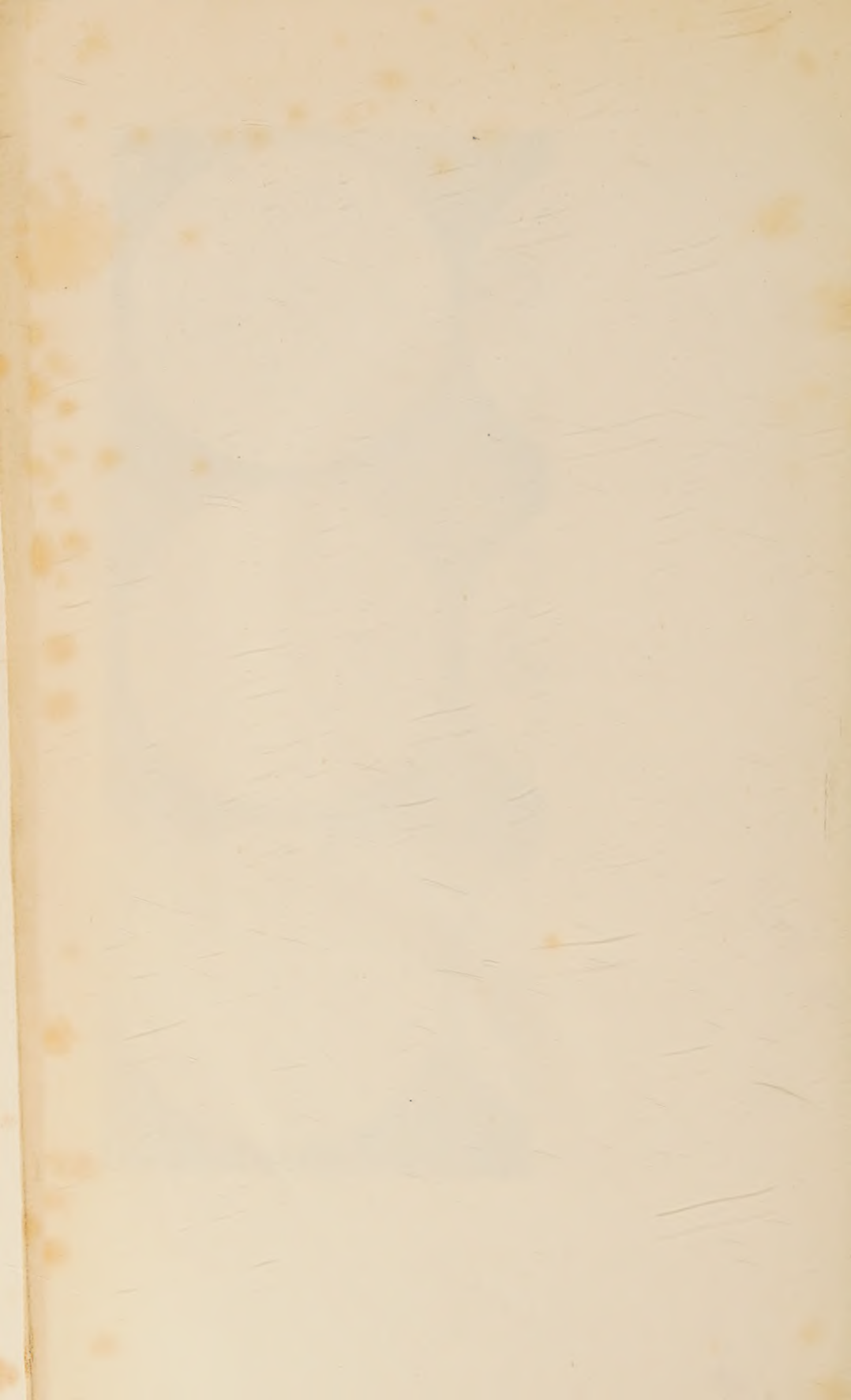




Del. Jacquemin, Del et Litn

Imp Ed. Bry, 16^{bi} rue Denfert-Rochereau. Paris

CIMENTS.




~~~~~  
IMPRIMERIE C. MARPON ET E. FLAMMARION  
RUE RACINE, 26, A PARIS  
~~~~~